



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

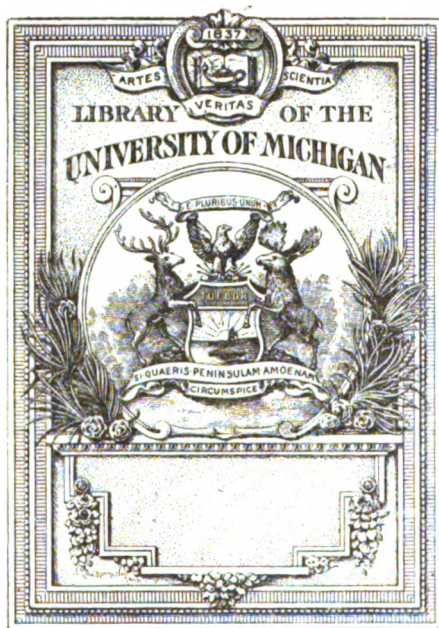
- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

**B** 398630





Q □

1

.Z6











ZEITSCHRIFT  
—  
für  
wissenschaftliche Photographie  
Photophysik und Photochemie.

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

**H. Kayser,**

o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

**K. Schaum,**

a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

**BAND XII.**

**Mit vier Tafeln.**



Leipzig, 1913.

Verlag von Johann Ambrosius Barth.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

## Inhalt des XII. Bandes.

(Februar bis Oktober 1913.)

### Originalarbeiten.

	Seite
Burns, Kevin, Das Bogenspektrum des Eisens. (Übersetzt von H. Kayser.)	207
Fowler, A., Beobachtungen der Hauptserien und anderer Serien von Linien im Spektrum des Wasserstoffes. (Übersetzt von L. K. Glaser.) Mit zwei Figuren im Text und zwei Tafeln . . . . .	357
George, Hans, Das Bandenspektrum des Baryumfluorids im elektrischen Bogen, sowie die Baryumlinien von 7059 bis 8200 A.-E. . . . .	237
Goldberg, E. G., Das Auflösungsvermögen von photographischen Platten. Mit 9 Figuren im Text . . . . .	77
Goos, F., Weiterer Beitrag zur Festlegung eines Normalsystems von Wellenlängen im Bogenspektrum des Eisens . . . . .	259
Heller, H. und Stenger E., Über die Abschwächung mit Persulfat. (III. Mitteilung.) . . . . .	309
Holtz, Oswald, Messungen im Bogen- und Funkenspektrum des Calciums nach den internationalen Normalen. Mit 5 Figuren im Text. . . . .	101
Kayser, H., Bericht über den gegenwärtigen Stand der Wellenlängenmessungen	296
Klein, Fritz, Das Bogen- und Funkenspektrum von Blei in I. A. ( $\lambda = 7228$ bis $\lambda = 2088$ ). . . . .	16
Könemann, Heinrich, Die Verteilung der Emission in dem Bogen zwischen Metallstäben für Wellenlängen unterhalb $\lambda = 4000$ . Mit 1 Tafel . . . . .	65, 123
Nacken, Andreas, Über Messungen im Magnesiumspektrum nach internationalen Normalen . . . . .	54
Paschen, H., Theoretische und experimentelle Untersuchung benachbarter Kernschatten sowie übereinandergreifender Halbschatten und Zerstreuungskreise. Mit 29 Figuren im Text und 1 Tafel . . . . .	409



Pfund, A. H., Durch teilweise versilberte Platten erzeugte Interferenzstreifen und Absorptionsspektren im nahen Ultrarot. (Übersetzt von R. Heinze.) Mit 7 Figuren im Text . . . . .	341
Rheinberg, Julius und Ernst, Die Mikrospektromethode der Farbenphotographie mittels prismatischer Dispersion. (Übersetzt von Marie Burian.) Mit 27 Figuren im Text . . . . .	373
Scharbach, Joseph, Über die Goldsteinsche Methode zur Darstellung der „Grundspektra“ und über die Spektren der Luft, des Stickstoffs und Sauerstoffs in Geißleröhren. Mit 1 Figur im Text . . . . .	145, 189
Schaum, Karl, Über Photodromie. Mit 2 Figuren im Text . . . . .	93
— —, Notiz über spektrale Absorption und Polymorphismus . . . . .	143
Stenger, E. und Heller, H., Über die Abschwächung mit Persulfat. (III. Mitteilung.) . . . . .	309
Symons, Erich, Messungen nach I.-A. am Bogenspektrum von Platin . . . . .	277
Wassiljewa, Alexandra, Photochemisches Verhalten der kolloidalen Wolframsäure. Mit 6 Figuren im Text . . . . .	1
Weimer, Georg, Die Absorption des Äthylbenzols im Ultravioletten. Mit 1 Figur im Text . . . . .	33
Kleine Mitteilungen . . . . .	372
Druckfehlerberichtigung . . . . .	308

## Bücherbesprechungen.

Frerk, Fr. W., Die Sportphotographie . . . . .	276
Hübl, A. von, Die photographischen Lichtfilter . . . . .	31
Lehmann, H., Die Kinematographie, ihre Grundlagen und ihre Anwendungen . . . . .	236
Le Heux, J. W. N., Lissajoussche Stimmgabelkurven in stereoskopischer Darstellung. 18 Tafeln mit Text . . . . .	188
Liesegang, F. Paul, Handbuch der praktischen Kinematographie . . . . .	236
Limmer, Fritz, Das Ausbleichverfahren . . . . .	32
Löschner, Fritz, Leitfaden der Landschaftsphotographie . . . . .	276
Luther, R. und Weisz, H., Vorträge, gehalten auf dem Internationalen Kongreß für angewandte Photographie. Dresden 1909 . . . . .	31
Meerwarth, H., Lebensbilder aus der Tierwelt . . . . .	32
Mente, Otto und Warschauer, Adolf, Die Anwendung der Photographie für die archivalische Praxis . . . . .	32
Parzer-Mühlbacher, A., Röntgen-Photographie . . . . .	276

	Seite
Schmidt, Hans, Optisches Nachschlagebuch für Photographierende . . . .	31
Wiener, Otto, Über Farbenphotographie und verwandte naturwissenschaftliche Fragen . . . . .	31
Wolf, Max, Die Milchstraße . . . . .	188
Wolf-Czapek, K. W., Angewandte Photographie in Wissenschaft und Technik	276
— —, Die Kinematographie . . . . .	236
Zimmermann, R., Tiere der Heimat . . . . .	32

---

## Namen- und Sachregister.

Bücherbesprechungen sind durch \* bezeichnet.

- Archivalische Photographie, Mente und Warschauer 32\*.
- Auflösungsvermögen von Platten, Goldberg 77.
- Ausbleichverfahren, Limmer 31\*.
- Burns, Kevin, Eisenspektrum 207.
- Farbenphotographie, Wiener 31\*; —, Limmer 32\*; Rheinberg, J. u. E. 373.
- Fowler, Wasserstoffspektrum 357.
- Frerk, Sportphotographie 276\*.
- George, Baryum- und Baryumfluoridspektren 237.
- Goldberg, Auflösungsvermögen von Platten 77.
- Goos, Normalen im Eisenspektrum 259.
- Heller und Stenger, Abschwächung mit Persulfat 309.
- Holtz, Calciumspektrum 101.
- Hübl, von, Lichtfilter 31\*.
- Intensitätsverteilung in Bogenspektren, Könemann 65, 123.
- Kayser, Wellenlängenmessungen 296.
- Kinematographie, Lehmann 236\*; —, Liesegang 236\*; —, Wolf-Czapek 236\*.
- Klein, Bogen- und Funkenspektrum des Bleis 16.
- Könemann, Emissionsverteilung in Bogenspektren 65, 123.
- Le Heux, Stimmgabelkurven 188\*.
- Lehmann, Die Kinematographie 236\*.
- Lichtfilter, v. Hübl 31\*.
- Liesegang, Handbuch der Kinematographie 236\*.
- Limmer, Ausbleichverfahren 31\*.
- Löschner, Landschaftsphotographie 276\*.
- Luther und Weisz, Dresdener Kongreß 31\*.
- Meerwarth, Lebensbilder aus der Tierwelt 32\*.
- Mente und Warschauer, Photographie für die archivalische Praxis 32\*.
- Nacken, Magnesiumspektrum 54.
- Nephelometer, Schaum 372.
- Opak-Illuminator, Schaum 372.
- Parzer-Mühlbacher, Röntgen-Photographie 276\*.
- Paschen, Untersuchungen über Schatten 409.
- Pfund, Interferenzstreifen; Absorptionsspektren im nahen Ultrarot 341.
- Photochemie der kolloidalen Wolframsäure, Wassiljewa 1.



Photodromie, Schaum 93.

Photographie, Optisches Nachschlagebuch, Schmidt 31\*; —, Lichtfilter, v. Hübl 31\*; archivalische —, Mente und Warschauer 32\*; Tier—, Meerwarth 32\*, Zimmermann 32\*; angewandte —, Wolf-Czapek 276\*; Landschafts—, Loescher 276\*; Sport—, Fierk 276\*; Röntgen—, Parzer-Mühlbacher 276\*; Auflösungsvermögen von Platten, Goldberg 77; Abschwächung mit Persulfat, Stenger und Heller 309; Stereoskopie: Lissajous'sche Stimmgabelkurven, Le Heux 188\*. Siehe auch Farbenphotographie, Kinematographie.

Rheinberg, J. u. E., Farbenphotographie 373.

Scharbach, Die Goldstein'schen „Grundspektra“ 145, 189.

Schattenphänomene, Paschen 409.

Schaum, Photodromie 93; spektrale Absorption und Polymorphismus 143. Schmidt, Optisches Nachschlagebuch 31\*.

Spektren; Absorptionsspektren: des Äthylbenzols, Weimer 33; Messungen im Ultrarot, Pfund 341; Absorption und Polymorphismus, Schaum 143. Emissionsspektren: Bogenspektren des Bleis, Klein 16; — des Magnesiums, Nacken 54; — des Calciums, Holtz 101; — des Eisens, Burns 207, Goos 259; — des Baryums und Baryumfluorids, George 237; — des Platins, Symons

277; Intensitätsverteilung, Könemann 65, 123. Funkenspektren des Bleis, Klein 16; — des Magnesiums, Nacken 54; — des Calciums, Holtz 101; — des Wasserstoffs, Fowler 357. „Grundspektra“, Scharbach 145, 189; Geißlerrohrspektren: der Luft, des Stickstoffs, des Sauerstoffs, Scharbach 145, 189. Gegenwärtiger Stand der Wellenlängenmessungen, Kayser 296. Stenger und Heller, Abschwächung mit Persulfat 309. Symons, Platinspektrum 277.

Tierphotographie, Meerwarth 32\*; Zimmermann 32\*.

Warschauer u. Mente, Photographie für die archivalische Praxis 32\*.

Wassiljewa, Photochemisches Verhalten der kolloidalen Wolframsäure 1

Weimer, Absorption des Äthylbenzols 33.

Weisz und Luther, Dresdener Kongreß 31\*.

Wellenlängennormalen, Goos 259.

Wellenlängenmessungen, gegenwärtiger Stand, Kayser 296.

Wiener, Farbenphotographie 31\*.

Wolf, Milchstraße 188\*.

Wolf-Czapek, Die Kinematographie 236\*; Angewandte Photographie in Wissenschaft und Technik 276\*.

Wolframsäure, photochemisches Verhalten der kolloidalen —, Wassiljewa 1.

Zimmermann, Tiere der Heimat 32\*.



# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XII. Band.

1913.

Heft 1.

## Photochemisches Verhalten der kolloidalen Wolframsäure.

Von

Alexandra Wassiljewa.

Mit 6 Figuren.

Unter den von Graham hergestellten Kolloiden befindet sich eine Verbindung, die er als kolloidale Wolframsäure bezeichnet. Ihre Herstellung nach Graham geschieht, wie bekannt, folgendermaßen: zu einer Lösung des Salzes  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bestimmter Konzentration fügt man allmählich verdünnte Salzsäure hinzu bis die Lösung schwach sauer reagiert;<sup>1)</sup> es scheidet sich dabei die Wolframsäure in kolloidalem Zustande aus; dann wird die ganze Lösung auf den Dialysator gebracht und durch Dialyse von den Elektrolyten gereinigt. In den neunziger Jahren erschien eine Arbeit von Sabanejeff „Über die Nichtexistenz der kolloidalen Wolframsäure“,<sup>2)</sup> in der behauptet wird, daß das Grahamsche Kolloid die Zusammensetzung



hat, daß es immer eine gewisse Menge von Alkali enthält und also keine Säure ist, sondern eine Modifikation eines Natriumsalzes der Metawolframsäure darstellt, das sich nach der Gleichung

$4\text{Na}_2\text{WO}_4 + 6\text{HCl} = \text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 + 6\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$   
bildet.

Die Frage über die wirkliche Zusammensetzung dieser Verbindung lasse ich einstweilen offen; im folgenden werde ich sie aber der Kürze halber nach Graham als kolloidale Wolframsäure bezeichnen.

Nun gehe ich zu meinen Beobachtungen über.

Es hat sich herausgestellt, daß das Grahamsche Präparat lichtempfindlich ist und dabei einige interessante und eigentümliche Eigenschaften besitzt.

In der Literatur findet man einzelne Beobachtungen verschiedener Forscher über die Lichtempfindlichkeit der Wolframverbin-



dungen zerstreut.<sup>3)</sup> Alle diese Beobachtungen haben einen zufälligen Charakter und sind ganz unsystematisch; von quantitativen Untersuchungen ist nirgends die Rede. Die meisten Beobachter konstatieren nur, daß einige Wolframverbindungen unter Umständen und in Anwesenheit von solchen Reduktionsmitteln, wie Zellulose (Papier, Baumwolle) in der Sonne blau werden — die Wolframsäure wird zu den niederen Wolframoxiden reduziert; bei einer von diesen Beobachtungen<sup>4)</sup> wird noch erwähnt, daß die blaue Farbe im Dunkeln verschwindet, um im Lichte wieder zu erscheinen.<sup>5)</sup>

Um diesen photochemischen Prozeß quantitativ durchführen zu können, war es in erster Linie notwendig, die Zellulose durch ein anderes für diese Zwecke besser geeignetes Reduktionsmittel zu ersetzen; es hat sich dabei herausgestellt, daß eine Reihe anderer organischer Stoffe, wie Formaldehyd, Zucker, Glukose, Dextrin usw. denselben Effekt wie Zellulose geben, mit dem Vorteil aber, daß die Reaktion hier im homogenen System verläuft.

Ich benutzte für meine Messungen das reinste käufliche Präparat von  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; durch Zufügung von Salzsäure zu einer Lösung dieses Salzes stellte ich dann das Grahamsche Präparat her. Wenn man jetzt zu der Lösung, ohne sie vorher dialysiert zu haben, eines von den oben erwähnten Reduktionsmitteln hinzufügt und die Mischung dem Lichte aussetzt, so wird die zuerst farblose oder nur schwach gelbliche Lösung intensiv blau gefärbt — es tritt die Reduktion der Wolframsäure ein.

Es muß dabei folgendes betont werden:

1. Die Lösung des Salzes  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist an und für sich nicht lichtempfindlich und wird es erst nachdem man zu ihr Säure bis zu einer sauren Reaktion hinzugefügt hat; nach der Vorschrift von Sabanejeff stellt man das Grahamsche Präparat her durch Zusammenbringen von  $2(\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  mit  $3\text{HCl}$ ; meine Lösungen, auf die sich die nächstfolgenden Messungen beziehen, enthielten auf 2 Mol. Salz etwa 3,4 Mol.  $\text{HCl}$ , hatten also nahezu die gleiche Zusammensetzung.

2. Die Reduktion der Wolframsäure bei Anwesenheit aller oben erwähnten Reduktionsmittel geschieht nur im Lichte; im Dunkeln geht der Prozeß gar nicht, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei Erwärmung,<sup>6)</sup> vor sich.

3. Bei Abwesenheit der Reduktionsmittel geht die Reduktion auch im Lichte nicht vor sich. Aus allen den oben erwähnten Reduktionsmitteln habe ich den Traubenzucker gewählt,

erstens weil das Präparat rein genug zu haben ist und seine Lösungen in Wasser beständig sind, hauptsächlich aber aus dem Grunde, weil ich bei meinen Untersuchungen die blauen Reduktionsprodukte mit  $\text{KMnO}_4$  titriere (die Lösungen entfärben sich dabei); der Traubenzucker wirkt hier nicht störend, wie es z. B. beim Formaldehyd ist, der sich dabei sehr rasch oxydiert.

Die Bläuung einer auf solche Weise bereiteten lichtempfindlichen Mischung tritt im direkten Sonnenlicht sehr rasch ein — in einigen Minuten ist die Lösung schon intensiv blau gefärbt; im zerstreuten Tageslicht ist die Bläuung kaum zu merken. Von den künstlichen Lichtquellen, außer dem Quecksilberbogen, ist der gewöhnliche Kohlenbogen eine genügend intensive Lichtquelle. Ich habe meine Messungen mittels einer Kohlenbogenlampe, die mit Wechselstrom gespeist wurde, durchgeführt, da mir nur diese Lichtquelle zur Verfügung stand. Alles, was den Mechanismus dieses photochemischen Prozesses selbst betrifft, lasse ich beiseite und gehe jetzt zu einer speziellen Frage über, die das eigentliche Thema meiner Mitteilung bildet — zu der Frage von den zwei von mir beobachteten Modifikationen der kolloidalen Wolframsäure, die sich durch ihre photochemischen Eigenschaften voneinander unterscheiden. Das Phänomen, um das es sich hier handelt, besteht im folgenden: Wird eine lichtempfindliche Lösung der nach Graham hergestellten kolloidalen Wolframsäure vorbereitet und dann undialysiert sich selbst überlassen, so ist leicht zu bemerken, daß ihre Lichtempfindlichkeit mit der Zeit allmählich abnimmt, bis sie endlich, wenigstens anscheinend, ganz verschwindet — aus einem lichtempfindlichen Zustand geht die Lösung in einen lichtunempfindlichen über. Wird aber eine solche unempfindlich gewordene Lösung erwärmt, so wird sie wieder mehr oder weniger lichtempfindlich je nach dem Grad der Erwärmung. Wir haben es hier also anscheinend mit einer Umwandlung der lichtempfindlichen kolloidalen Wolframsäure in eine andere lichtunempfindliche Modifikation zu tun, und bei der Erwärmung dieser letzteren — mit einer Rückverwandlung in die frühere Form. Die Verschiedenheit dieser beiden Modifikationen, die sich durch ihre Lichtempfindlichkeit voneinander unterscheiden, läßt sich auch, wie ich gezeigt habe, auf dem spektrographischen Wege nachweisen: die Absorptionsspektren beider Verbindungen sind verschieden und erst bei Erwärmung der lichtunempfindlichen Lösung werden die beiden Spektren wieder einander mehr oder weniger gleich.

Die Umwandlung der lichtempfindlichen kolloidalen Wolframsäure in die lichtunempfindliche Modifikation habe ich näher verfolgt und dabei gezeigt, daß diese Umwandlung monomolekular verläuft.

Die spektrographischen Messungen habe ich mit Hilfe eines großen Hilgerschen Spektrographen ausgeführt. Bei dem Photographieren der Absorptionsspektren bediente ich mich eines Baly-schen Gefäßes und einer Eisenbogenlampe.

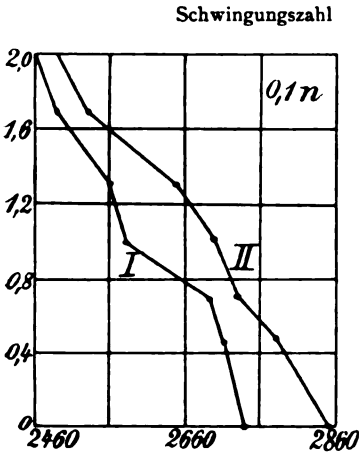
Die Resultate dieser Messungen sind folgende: Beide Modifikationen der kolloidalen Wolframsäure — die lichtempfindliche, sowie die lichtunempfindliche — zeigen starke einseitige Absorption im Ultraviolett, wie sie auch bei kolloidalen farblosen Stoffen zu erwarten war, und dadurch unterscheiden sich diese beiden Zustandsformen von der Lösung des Salzes  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , die alle Strahlen bis ins äußerste Ultraviolett durchläßt. Das absorbierte Gebiet beginnt bei den beiden Modifikationen fast an der Grenze des sichtbaren Spektrums, es wird also durch beide Lösungen das ganze ultraviolette Ende oder ein bedeutender Teil davon absorbiert, je nach der Konzentration und Schichtdicke der Lösung,<sup>7)</sup> wie es aus folgenden Zahlen ersichtlich ist. Die drei Tabellen (Tabelle 1) beziehen sich auf Lösungen von drei Konzentrationen

Tabelle 1.

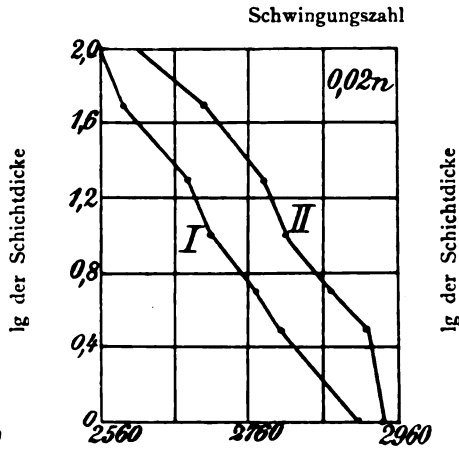
Konzentration		0,1 n						
Schichtdicke . . . . .	100	50	20	10	5	3	1	
$\lambda$ (frische Lösung) . . . .	407	402	391	387	372	369	365	
$\lambda$ (alte Lösung) . . . . .	402	395	377	371	366	360	351	
Konzentration		0,02 n						
Schichtdicke . . . . .	100	50	20	10	5	3	1	
$\lambda$ (frische Lösung) . . . .	391	386	373	369	359	357	344	
$\lambda$ (alte Lösung) . . . . .	383	371	360	356	348	343	340	
Konzentration		0,01 n						
Schichtdicke . . . . .	100	50	20	10	5	3	1	
$\lambda$ (frische Lösung) . . . .	389	379	371	360	359	353	347	
$\lambda$ (alte Lösung) . . . . .	371	364	354	343	340	339	337	

— 0,1 n, 0,02 n, 0,01 n; in den ersten Reihen sind die Schichtdicken in Millimeter angegeben, die zweiten und dritten Reihen enthalten die Wellenlängen ausgedrückt in  $\mu\mu$  der letzten im Spektrum noch sichtbaren Linien einer frisch bereiteten lichtempfindlichen beziehungsweise einer im Laufe der Zeit veränderten, lichtunempfindlich gewordenen Lösung.

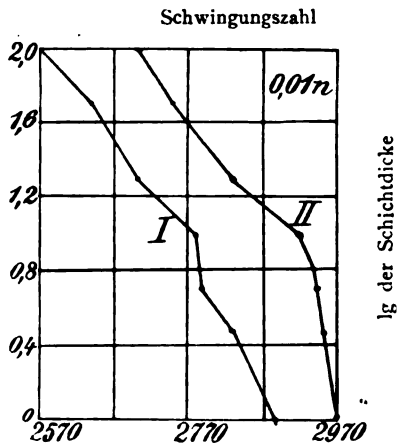
Vergleicht man jetzt für jede Konzentration und bei jeder Schichtdicke die untereinander stehenden Zahlen, also die entsprechenden Spektren einer frischen und einer alten Lösung, so



Figur 1.  
I — frische Lösung  
II — alte Lösung



Figur 2.  
I — frische Lösung.  
II — alte Lösung



Figur 3.  
I — frische Lösung  
II — alte Lösung

läßt sich in allen Fällen ein Unterschied in dem Sinne erkennen, daß die frische Lösung stets mehr Strahlen absorbiert, als die alte, das absorbierte Ende ihres Spektrums ist länger, das photographierte Stück also kürzer, als bei einer alten Lösung, und die

Differenz zwischen beiden Spektren, wie die Zahlen zeigen, liegt von  $4\ \mu\mu$  bis  $19\ \mu\mu$ . Zu einem ähnlichen Resultat bin ich auch bei dem gleichzeitigen Photographieren beider Spektren gekommen, das ich zur Kontrolle noch ausgeführt habe.<sup>8)</sup> Bei einer Schichtdicke von 15 mm betrug dabei die Differenz der Spektrenlängen beider Lösungen etwa 15 bis  $22\ \mu\mu$ . Dieser Unterschied in den Spektren beider Lösungen wird in anschaulicher Weise durch die drei Diagramme (Figur 1, 2 u. 3) illustriert, die das Beobachtungsmaterial der oben erwähnten Tabellen repräsentieren. Die Abszissen enthalten die den Schwingungszahlen proportionalen Größen  $\frac{1}{\lambda}$ , ausgedrückt in Millimeter; die Ordinaten die Logarithmen der entsprechenden Schichtdicken; die linken Kurven beziehen sich auf die frischen, die rechten auf die alten Lösungen; wir sehen, daß die eine gegen die andere in allen Fällen etwas verschoben ist.

Erwärmt man aber eine alte lichtunempfindlich gewordene Lösung, so bekommt sie, wie schon oben erwähnt, ihre Lichtempfindlichkeit wieder, und das Erscheinen und Anwachsen der Lichtempfindlichkeit mit der Temperatur bei einer alten Lösung läßt sich in der Veränderung ihres Spektrums deutlich erkennen. Das Absorptionsvermögen einer solchen Lösung wächst mit der Temperatur, der photographierte Teil des Spektrums verkürzt sich also so, daß das Spektrum der alten Lösung sich in dieser Weise dem Spektrum der frischen nähert, wie es aus dem folgenden Diagramm (Figur 4) ersichtlich ist: Hier sind die Erwärmungstemperaturen als Abszissen aufgetragen, während die Ordinaten die Wellenlänge der letzten dabei im Spektrum noch sichtbaren Linien bedeuten, ausgedrückt in  $\mu\mu$ ; die Messungen sind für drei Konzentrationen, einer Schichtdicke von 100 mm und bei Temperaturintervallen von  $21$  bis  $82^\circ$  ausgeführt worden; die beobachteten Unterschiede sind, wie wir sehen, die folgenden:

Bei einer 0,1 n Lösung beträgt die Verlängerung	$12\ \mu\mu$ ,
„ „ 0,02 n „ „ „ „	$16\ \mu\mu$ ,
„ „ 0,01 n „ „ „ „	$15\ \mu\mu$ ;

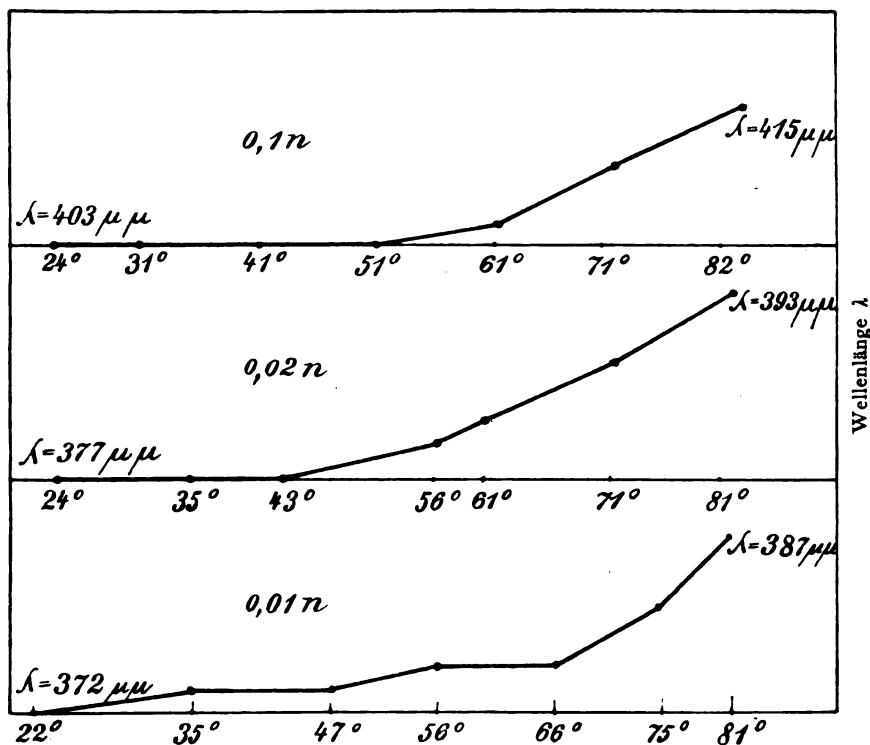
von derselben Größenordnung, wie wir gesehen haben, ist auch der Unterschied in den Spektrenlängen einer frischen und einer alten Lösung.

Aus diesen spektrographischen Messungen ist also zu schließen, daß die lichtempfindliche kolloidale Wolfram-

säure, die in undialysiertem Zustande sich selbst überlassen wird, mit der Zeit in eine andere lichtunempfindliche Modifikation übergeht; durch Temperaturerhöhung dieser letzteren Verbindung wird ihre Rückumwandlung in die frühere lichtempfindliche Form hervorgerufen.

Ich gehe jetzt zu dem andern Teil meiner Beobachtungen über,

Temperatur



Figur 4.

zu den Messungen, die sich auf die Bestimmung der Umwandlungsgeschwindigkeit der ersten Modifikation in die zweite beziehen.

Diese Umwandlung konnte ich auf die Weise verfolgen, daß ich in bestimmten Zeitintervallen die Abnahme der Lichtempfindlichkeit meines Präparates maß; daraus habe ich dann auf eine Weise, die weiter unten beschrieben wird, auf die Konzentration des lichtempfindlichen Stoffes geschlossen, und unter Benutzung der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung die Umwandlungskonstante berechnet.

Die Messung der Lichtempfindlichkeit geschah auf folgende Weise: Ein abgemessenes Volumen der kolloidalen Wolframsäure wurde mit einem bestimmten Volumen Traubenzuckerlösung bestimmter Konzentration vermischt, die Mischung in ein mit automatischer Rührung versehenes Glasgefäß gebracht und der Wirkung des Lichtes im Laufe von 5 Minuten ausgesetzt. Die Belichtung geschah selbstverständlich bei konstanter Temperatur, die mit Hilfe eines Glasmantels für einen Wasserstrom konstanter Temperatur erzielt wurde. Die blauen Reduktionsprodukte der Wolframsäure wurden dann mit Kaliumpermanganat bestimmter Konzentration titriert und die Menge des verbrauchten Permanganats, unter Voraussetzung der Konstanz der Lichtquelle, als Maß der Lichtempfindlichkeit der Lösung angenommen.

Die größte Schwierigkeit, der ich dabei begegnete, bestand, wie auch zu erwarten war, in der Inkonstanz meiner Lichtquelle. Die Kohlenbogenlampe gibt solche Schwankungen in der Lichtintensität sowohl der gesamten Strahlung, wie auch der einzelnen Spektralgebiete, daß die Messungen zuerst gar nicht möglich schienen. So sind in der 2. Kolonne der Tabelle 2 unter *B* Zahlen angegeben, die die Mengen der Reduktionsprodukte, ausgedrückt in Kubikzentimeter einer 0,025 *n* Kaliumpermanganatlösung, darstellen und sich auf eine und dieselbe Belichtungsdauer der lichtempfindlichen Lösung beziehen, die zu verschiedenen Zeitmomenten auf ihre Lichtempfindlichkeit geprüft wurde<sup>9)</sup>; wir sehen, daß die Zahlen, besonders am Anfang, statt einen bestimmten Gang zu zeigen, ganz unregelmäßig schwanken, was in der Inkonstanz der Lichtquelle liegt.

Um diese Schwankungen der Lichtintensität zu eliminieren, verfuhr ich folgendermaßen: Ich unterwarf jedesmal gleichzeitig der Wirkung des Lichtes zwei Lösungen — die eine war die, deren Lichtempfindlichkeit ich zu untersuchen hatte, die andere war ganz auf dieselbe Weise, wie die erste hergestellt, nur daß sie immer ganz frisch war und also das Maximum der Lichtempfindlichkeit besaß.

Beide Lösungen wurden unter ganz gleichen Umständen belichtet, in gleichen Gefäßen, gleichen Volumen, bei gleicher Temperatur, gleichem Abstand von der Lichtquelle usw. Die frische Lösung spielte also einerseits die Rolle eines Aktinometers,<sup>10)</sup> andererseits aber gab sie auch die Größe der Lichtempfindlichkeit der alten veränderten Lösung im Anfangsmoment, d. h. im Moment ihrer Bildung, an.

Tabelle 2.

<i>A</i> ccm	<i>B</i> ccm	<i>t</i> Minuten	<i>B'</i> ( <i>A</i> = 1)	<i>a</i> — <i>x</i> ( <i>a</i> = 0,25)	<i>K'</i>
0,94	0,91	128	0,97	0,215	0,000512
1,08	1,04	163	0,96	0,205	0,000529
0,90	0,86	189	0,955	0,203	0,000489
0,96	0,89	248	0,93	0,188	0,000499
0,97	0,82	411	0,845	0,148	0,000554
1,07	0,87	480	0,81	0,140	0,000525
0,90	0,50	900	0,55	0,077	0,000568
0,93	0,48	1099	0,52	0,069	0,000509
0,88	0,40	1283	0,45	0,058	0,000515
0,87	0,34	1380	0,39	0,047	0,000526
0,93	0,32	1651	0,35	0,041	0,000475
0,90	0,19	2332	0,21	0,022	0,000453
Mittel . .					0,000513

In der 1. Kolonne der Tabelle 2 unter *A* sind die Titrationsresultate des Aktinometerinhaltes in Kubikzentimeter bei entsprechenden Versuchen angeführt. Die Zahlen, die bei Lichtkonstanz konstant bleiben sollten, geben Aufschluß auf die Schwankungen der Lichtintensität. Rechnet man jetzt mit Hilfe der Zahlen *A* die Zahlen *B* auf eine bestimmte Menge absorbiertener Lichtenergie um, nimmt man also an, bei der Titration des Aktinometers wäre immer ein und dieselbe Menge Permanganats verbraucht, z. B. 1 ccm, so erhält man die unter *B'* angegebenen Zahlen der 4. Kolonne, die jetzt schon einen regelmäßigen Abfall mit der Zeit erkennen lassen und als Maß der Lichtempfindlichkeit der zu untersuchenden Verbindung in verschiedenen Momenten angenommen werden.

Wie aus den Zahlen ersichtlich ist, fällt die Lichtempfindlichkeit der Lösung, um die es sich hier handelt, bis auf die Hälfte nach etwa 20 Stunden; nach 40 Stunden ist sie schon bis etwa auf  $\frac{1}{5}$  des maximalen Wertes gesunken und am dritten Tage wird, wie der Versuch gezeigt hat, die Lösung ganz unempfindlich.

Es ist hier noch zu erwähnen, daß dieser Umwandlungsprozeß sich auf Zimmertemperatur, die von 18 bis 20° C schwankte, bezieht; die Messung der Lichtempfindlichkeit aber geschah immer bei einer Temperatur von 7 bis 9°.

Was nun weiter die Konzentrationsverhältnisse der untersuchten Lösungen betrifft, so waren sie die folgenden: Die Ausgangslösung des Salzes  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  war  $\frac{1}{1}$  n; sie enthielt also  $\frac{1}{2}$  Mol. Salz im Liter. Ein bestimmtes Volumen dieser Lösung wurde dann



jedesmal mit dem gleichen Volumen von Salzsäure geeigneter Konzentration vermischt, so daß nach der Vermischung die Lösung eine saure Reaktion zeigte; bei den angeführten Versuchen war die angewandte Säure etwa  $0,85\ n$ ; endlich wurde ein abgemessenes Volumen dieser lichtempfindlichen Mischung vor der Belichtung wiederum mit dem gleichen Volumen einer  $\frac{1}{2}\ n$  Lösung von Traubenzucker vermischt. Auf diese Weise wurden alle Lösungen vorbereitet.

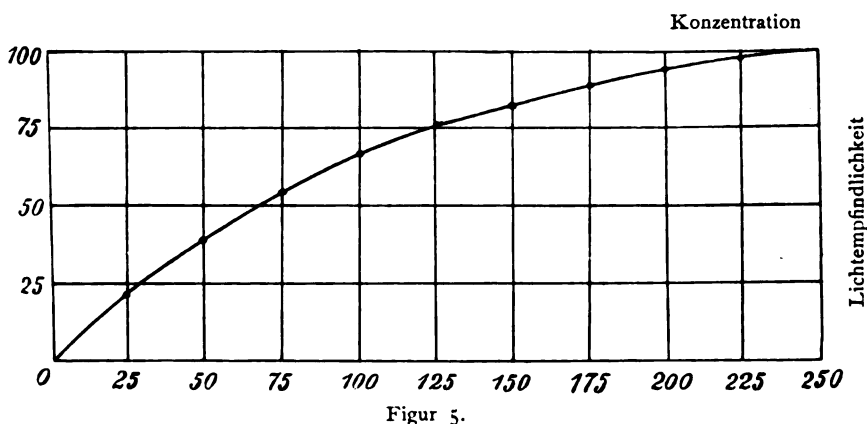
Die absolute Konzentration des in der Mischung entstandenen lichtempfindlichen Stoffes bleibt dabei unbekannt; für meine Zwecke genügt es aber, wenn ich die relativen Konzentrationsverhältnisse in meinen Lösungen auf irgendeine Weise zum Ausdruck bringe; ich bezeichne daher die Konzentration des lichtempfindlichen Stoffes im Moment seiner Bildung in der auf gewöhnliche Weise zusammengesetzten Mischung, also auch im Aktinometer, durch  $0,25\ n$ ; das wäre ja die Konzentration des Salzes in dieser Mischung, dessen  $\frac{1}{1}\ n$  Lösung einmal durch Versetzen mit Salzsäure auf die Hälfte verdünnt wurde, und dann wiederum auf die Hälfte beim Vermischen mit Traubenzucker.

Zur Berechnung der Umwandlungsgeschwindigkeit brauche ich weiter außer der Anfangskonzentration noch die Konzentrationen des lichtempfindlichen Stoffes, die zu den verschiedenen Zeitmomenten gehören; die Zahlen  $B'$  in der 4. Kolonne der Tabelle 2 geben zwar die entsprechenden Lichtempfindlichkeiten, d. h. die Mengen der Reduktionsprodukte, aber da zwischen den letzteren und den Konzentrationen im allgemeinen keine Proportionalität herrscht, so habe ich den Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen durch ein besonderes Experiment ermittelt, und zwar auf folgende Weise: Durch Verdünnung der frischen aktinometrischen Lösung mit Wasser habe ich eine Reihe von Lösungen erhalten, die den lichtempfindlichen Stoff in verschiedenen, mir wenigstens relativ bekannten Konzentrationen enthielten; in der Mischung mit der  $\frac{1}{2}\ n$  Traubenzuckerlösung werden diese Konzentrationen durch die erste Reihe der folgenden Tabelle dargestellt:<sup>11)</sup>

Konzentration	0,250	0,225	0,200	0,175	0,150	0,125	0,100	0,075	0,050	0,025
Lichtempfindlichkeit	1,00	0,98	0,95	0,90	0,84	0,76	0,67	0,55	0,40	0,23

Hier ist also die Konzentration der Ausgangslösung, wie gesagt, durch die Zahl  $0,25\ n$  ausgedrückt. Die entsprechenden experimentell ermittelten Lichtempfindlichkeiten auf die aktinometrische

Lösung als 1 bezogen, sind in der zweiten Reihe angegeben. Graphisch dargestellt wird dieser Zusammenhang durch die Kurve (Figur 5), wo die Abszissen die Konzentrationen, die Ordinaten — die Lichtempfindlichkeiten dieser Lösungen bedeuten; nebenbei bemerkt, sehen wir, daß diese Kurve den charakteristischen Verlauf einer solchen für Systeme mit großem Absorptionsvermögen zeigt: bei zunehmender Konzentration des lichtempfindlichen Stoffes strebt die Konzentration der Reaktionsprodukte einem Grenzwerte zu.



Figur 5.

Mit Hilfe dieser experimentellen Kurve ermittle ich jetzt für jeden gemessenen Wert  $B'$  (Tabelle 2) der Lichtempfindlichkeit den entsprechenden Wert der Konzentration des lichtempfindlichen Stoffes zu verschiedenen Zeitmomenten in der Lösung, in der die Umwandlung vor sich geht; auf diese Weise bekomme ich die Zahlen  $(a-x)$  der 5. Kolonne in Tabelle 2.

Unter Benutzung der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung<sup>12)</sup> berechne ich endlich die Umwandlungskonstante  $K'$ :

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = K; \quad \frac{\log a - \log (a-x)}{t} = 0,4343 K = K';$$

das Mittel ergibt den Wert 0,000513; die Einzelwerte weichen vom Mittel, wie wir sehen, nur um einige Prozente ab.

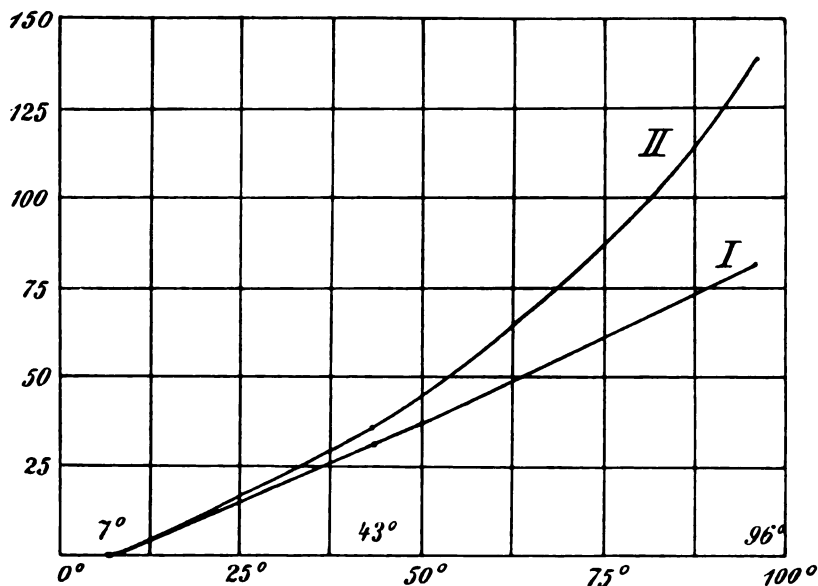
Die Umwandlung der lichtempfindlichen in die lichtunempfindliche Lösung erfolgt also monomolekular.

Nun wird, wie schon oben gesagt, die ganz lichtunempfindlich gewordene Lösung mit der Erwärmung wieder allmählich lichtempfindlich; diese Verhältnisse werden durch die Zahlen der Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

	Aktinometer	Alte Lösung		
Temperatur . . . . .	7°	7°	43°	96°
Lichtempfindlichkeit . .	1,00	0	0,31	0,81
Konzentration . . . . .	0,25	0	0,036	0,139

Eine 4 Tage alte und vollständig unempfindlich gewordene Lösung wurde auf ihre Empfindlichkeit bei drei verschiedenen Temperaturen geprüft, die in der ersten Zeile angegeben sind,



Figur 6.

I — Lichtempfindlichkeit  
II — Konzentration

jedesmal gleichzeitig mit der aktinometrischen Lösung; in der zweiten Zeile sind die gemessenen Lichtempfindlichkeiten, in der dritten die aus der experimentell ermittelten Kurve entnommenen Konzentrationen des lichtempfindlichen Stoffes. Das Anwachsen dieser beiden Größen mit der Temperatur wird durch das Diagramm (Figur 6) dargestellt, wo die Kurve I, die einen fast geradlinigen Verlauf zeigt, sich auf die Lichtempfindlichkeit, die Kurve II sich auf die Konzentration bezieht. Wir sehen, daß bei einer Erwärmung von 7 bis 96° die Lichtempfindlichkeit von 0 bis etwa auf  $\frac{4}{5}$  ihres maximalen Wertes steigt; für das Temperaturintervall von 43 bis

96° beträgt dieses Ansteigen der Lichtempfindlichkeit etwa 33 % auf je 10° Erwärmung.

Um ganz überzeugt zu sein, daß es sich dabei nicht bloß um einen Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit des photochemischen Prozesses handelt, habe ich den Temperaturkoeffizienten dieses letzteren für eine frische nicht veränderte Lösung bestimmt, indem ich die mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten für die ersten 5 Minuten für Temperaturen 7 bis 35° und 8 bis 99° bestimmt habe; auf je 10° berechnet, ergab der Temperaturkoeffizient die Werte:

Temperaturintervall	$\frac{V_{t+10}}{V_t}$
7 bis 35°	1,03
8 „ 99°	1,01

Wir sehen also, daß auch dieser photochemische Prozeß durch das charakteristische Merkmal — einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten — gekennzeichnet ist; hier beträgt er zwischen 1 bis 3 % für 10° Erwärmung. Daraus müssen wir gewiß schließen, daß die bei der Erwärmung einer alten Lösung eintretende Erhöhung der Lichtempfindlichkeit, die beobachtet worden war und die auf 10° Erwärmung bis 33 % ausmacht, einer Umwandlung der lichtunempfindlichen in die lichtempfindliche Modifikation der kolloidalen Wolframsäure zuzuschreiben ist.

Zum Schluß möchte ich noch einige Betrachtungen über die Natur dieser beiden Verbindungen aussprechen: Erstens kann ich auf Grund meiner Beobachtungen mit voller Sicherheit behaupten, daß das amorphe Salz, dessen Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  von Sabanejeff festgestellt ist, nicht identisch mit derjenigen Verbindung ist, die sich bei der Einwirkung von HCl auf die Lösung des Salzes  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ausscheidet; wenn sich dieses Metasalz dabei vielleicht auch bildet, so geschieht das doch immer in Begleitung der andern, lichtempfindlichen Modifikation, die später eine Umwandlung erleidet. Wahrscheinlicher ist es aber, daß dieses Metasalz selbst das Endprodukt dieser Umwandlung aus dem andern lichtempfindlichen Anfangsprodukt ist. Jedenfalls ist es klar, daß weder Graham, noch Sabanejeff mit Hilfe der Dialyse, die mindestens ein paar Tage dauert, das Anfangsprodukt isolieren konnten, sondern nur das lichtunempfindliche Endprodukt der Umwandlung. Wenn daher die Behauptung von Sabanejeff, das Grahamsche Kolloid sei keine Wolframsäure, auch richtig ist,

so kann sie sich doch bloß auf dieses Umwandlungsprodukt beziehen und läßt die Frage von der Natur des lichtempfindlichen Anfangsproduktes unentschieden. Einige Betrachtungen könnte man aber doch an diese Behauptung anknüpfen.

So weist Sabanejeff darauf hin, daß beim Einengen der nicht dialysierten Lösung sich zwei Salze der Metawolframsäure von ganz derselben Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ausscheiden — zuerst das eine in kristallinischem und später das zweite in amorphem Zustande. Es wäre dann die Vermutung nicht unwahrscheinlich, daß sich im ersten Augenblick noch irgend eine dritte instabile Modifikation dieses Salzes bilden könnte, die sich dann in die stabile lichtunempfindliche Form umgewandelt hätte.

Aus dem Umstande, daß die Absorptionsspektren beider Verbindungen einander ähnlich sind, ist zu schließen, daß sie ihrer Natur und Zusammensetzung nach verwandt sind; beide Körper sind erstens Kolloide. Wenn man weiter annimmt, daß das Umwandlungsprodukt tatsächlich ein Salz von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist und dabei berücksichtigt, daß die Umwandlung selbst monomolekular verläuft, so kommt man zu dem Schluß, daß diese Umwandlung entweder in einer intramolekularen Umlagerung bestehen muß, oder aber in einer Addition solcher Produkte, die in der Lösung im Überschuß vorhanden sind und deren aktive Masse infolgedessen als konstant angenommen werden kann, z. B. in einer Wasseraddition; in diesem letzteren Falle sollte die primäre lichtempfindliche Verbindung, falls man sie unverändert isolieren könnte, ein amorphes Salz derselben Zusammensetzung sein, aber nur entweder ganz wasserfrei, oder mit nur 1 Mol. Wasser verbunden sein. Nimmt man also an, daß der Umwandlungsprozeß der lichtempfindlichen in die lichtunempfindliche Modifikation in einer Wasseraddition besteht, so erscheint auch die Rückverwandlung der zweiten Modifikation in die erste, die bei einer Erwärmung eintritt, ganz natürlich: die Temperaturerhöhung ruft den Prozeß der Dissoziation, die Abspaltung des addierten Wassers, hervor und dadurch die Bildung der primären lichtempfindlichen Verbindung.

Eine andere Vermutung, die ebenfalls gemacht werden könnte, wäre die, daß das lichtempfindliche Anfangsreaktionsprodukt tatsächlich die kolloidale Wolframsäure  $\text{WO}_3$  sei, die dann das Salz  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  nach der Gleichung  $3\text{WO}_3 + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 = \text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3$  addiert und das lichtunempfindliche von Sabanejeff studierte Kolloid ergibt; vielleicht wird das Salz vom Kolloid einfach ad-

sorbiert und bei der Temperaturerhöhung wieder abgespalten. Diese Vermutung wäre dann jedenfalls noch mit der Tatsache in Einklang zu bringen, daß der Prozeß der Addition als Reaktion erster Ordnung verläuft.

Der spektrographische Teil vorliegender Arbeit wurde in der photochemischen Abteilung des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig, das übrige in dem physikalisch-chemischen Institut der Frauenhochschule in St. Petersburg ausgeführt.

### Literatur und Anmerkungen.

- 1) Das Salz selbst ist hydrolysiert und reagiert auf Lakmus alkalisch.
- 2) Zeitschr. anorg. Chem. **12**, 231. 1896; **14**, 354. 1897.
- 3) J. M. Eder, Photochemie. 182. 1906.
- 4) Schoen, Bull. Soc. Ind. Mulhouse **63**, 277. 1893.
- 5) Diese Erscheinung habe ich etwas näher untersucht und konnte dabei feststellen, daß es sich hier nicht um einen umkehrbaren photochemischen Prozeß handelt, denn das Verschwinden der blauen Farbe im Dunkeln geschieht nur bei Anwesenheit von Luftsauerstoff. Wird dagegen  $O_2$  ausgeschlossen, so bleibt die Farbe auch im Dunkeln unverändert. Wir haben es hier wahrscheinlich mit einem Fall des sogenannten „falschen photochemischen Gleichgewichts“ nach Luther und Plotnikow zu tun (Zeitschr. phys. Chem. **61**, 513. 1908).
- 6) Es ist hier zu erwähnen, daß die bekannte Reaktion der Wolframsäure-reduktion durch naszierenden Wasserstoff ganz ohne Licht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht und bei Erwärmung besonders intensiv wird.
- 7) Der absorbierte Teil liegt jedenfalls im Gebiete der Strahlen, die durch Glas durchgelassen werden.
- 8) Das geschah mit Hilfe eines kleinen Gefäßchens, in dem die beiden Lösungen übereinander geschichtet waren.
- 9) Die Zeiten, in Minuten vom Anfangsmoment an gerechnet, befinden sich in der 3. Kolonne.
- 10) Die aktiven Strahlen für beide Lösungen sind ja die gleichen, da der lichtempfindliche Stoff in beiden derselbe, nur in verschiedenen Konzentrationen, ist.
- 11) Die Konzentration des Traubenzuckers blieb bei diesen Versuchen, sowie bei allen anderen, unverändert, in den lichtempfindlichen Mischungen war sie nämlich 0,25 %.
- 12)  $t$  bedeutet dabei die zwischen der Herstellung der zu untersuchenden Lösung und der Herstellung der Aktinometerlösung verflossenen Zeit.

(Eingegangen am 8. August 1912.)

## Das Bogen- und Funkenspektrum von Blei in I. A.

( $\lambda = 7228$  bis  $\lambda = 2088$ .)

Von

Fritz Klein.

(Auszug aus der gleichnamigen Dissertation des Verfassers.)

Durch den Beschluß des internationalen Kongresses für Sonnenforschung vom Jahre 1910, allen weiteren spektroskopischen Messungen ein neues auf die rote Cadmiumlinie gegründetes System von Normalen zugrunde zu legen, ist die Neumessung der Spektren aller Elemente nötig geworden. Vorliegende Arbeit, die auf gütige Anregung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. H. Kayser im physikalischen Institut der Universität Bonn angefertigt worden ist, bezweckt diese Neubestimmung für das Bogen- und Funkenspektrum von Blei zu geben.

Für das Bogenspektrum haben Kayser und Runge gezeigt, daß in ihm zwar keine Serien vorhanden sind, daß aber doch gesetzmäßige Lagerung erkennbar ist, insofern sich eine scheinbar regellose Gruppe von 10 Linien dreimal mit gleichen Schwingungsdifferenzen wiederholt. Diese Gesetzmäßigkeiten habe ich auch neu berechnet und in einer Tabelle zusammengestellt. In den beiden letzten Tabellen gebe ich die von mir gemessenen Verunreinigungslinien und Luftlinien.

In betreff der ziemlich umfangreichen Literatur über das Bleispektrum verweise ich auf Kayzers Handbuch der Spektroskopie, Band VI.

Als Material benutzte ich bei meinen Untersuchungen chemisch reine Bleistäbe von ungefähr 9 mm Durchmesser. Versuche, diese direkt als Elektroden in der Bogenlampe zu verwenden, mißlangen, da das Blei auch bei verhältnismäßig schwachem Strom sofort abschmolz. Ich mußte es also in den Kohlebogen bringen. Zu diesem Zwecke wurden 12—14 mm dicke Stäbe homogener Kohle bis auf einen kleinen Rand ausgebohrt und folgendermaßen mit Blei gefüllt. Die gebohrte Kohle wurde als (positive) untere Elektrode in die Bogenlampe eingespannt, der Bogen entzündet und das Blei hineingehalten. Wenn es dann schmolz, so lief es direkt in die hohle Kohle und füllte sie vollständig aus. Die Bohrung war so weit, daß die Kohle

mindestens so rasch abbrannte, als das Metall verdampfte. Ein Stab homogener Kohle von 12 mm Durchmesser bildete die negative Elektrode. Die Kohle- und Cyanbanden, die ich bei dieser Methode auch auf meinen Platten erhielt, schadenen nicht viel, da ich die wenigen Bleiliniën, die in ihrem Gebiet liegen, ziemlich leicht herausfinden konnte. Als Stromquelle benutzte ich städtischen Strom von 220 Volt Spannung und 5—8 Amp. Intensität.

Bei den Funkenaufnahmen konnte ich die Bleistäbe als Elektroden benutzen und den Funken zwischen ihnen überspringen lassen. Hier wurde der Strom von einer Wechselstrommaschine geliefert, seine ursprüngliche Spannung von 160 Volt durch einen Resonanzinduktor auf etwa 30 000 Volt transformiert. Die Sekundärspule des Induktors stand mit einer Batterie von 6 LeydenerFlaschen in Verbindung, an die eine Sicherheitsfunkenstrecke angeschlossen war. Die Intensität des Primärstromes betrug 12—13 Amp.

Als Vergleichsspektrum wurde das Eisenbogenspektrum auf die dabei halb abgedeckte Platte geworfen. Die Intensität war dieselbe wie für den Bleibogen.

Alle Aufnahmen wurden an einem Rowlandschen Konkavgitter von 6,34 m Krümmungsradius gemacht, das 20 000 Furchen pro inch (= 2,54 cm) besitzt. Die Gitteranordnung entspricht im Prinzip der von Kayser, Spektroskopie, Bd. I, angegebenen. Die Justierung wurde ebenfalls in der dort angegebenen Weise ausgeführt und mit Rücksicht auf sie die Temperatur des Raumes, in dem die Aufnahmen stattfanden, konstant gehalten.

Die Bogenlampe, ein bequemer Handregulator, befand sich in einem nach außen abgeschlossenen Gehäuse, das oben trichterförmig auslief und durch Röhren mit einem Ventilator in Verbindung stand. Die Rückseite des Gehäuses bildete ein lose herabhängendes Tuch, so daß der Bogen also jederzeit genau auf den Spalt gehalten werden konnte, ohne daß allzu viel Licht in den Raum fiel. Durch eine kleine Öffnung in der Vorderseite fiel das Licht auf eine Linse, eine Glas- oder Quarzlinse je nach der Stellung im Spektrum, und durch sie auf den Spalt. Da die Linse sowohl vom Bogen als auch vom Spalte in doppelter Brennweite entfernt lag, entstand ein genaues scharfes Abbild des Bogens auf dem Spalte. Die Länge des Bogens betrug meistens 1—1½ cm. Um das Licht von den Kohleelektroden möglichst zu vermeiden, deckte ich bei den späteren Aufnahmen den Spalt durch ein vorgesetztes schwarzes Papier unten und oben so weit ab, daß das Bild der hell glühenden Kohlen eben



noch abgefangen wurde. Hierdurch wurde zugleich erreicht, daß Blei- und Eisenbogen auf genau dieselbe Stelle des Spaltes geworfen wurden. Absorbiert wurde, wo es nötig war, durch Glas oder durch eine mehr oder weniger konzentrierte Kaliumbichromat- oder Chininlösung.

Als Platten benutzte ich teils Dr. Schleußners Gelatine-emulsionsplatten und orthochromatische Platten, teils gewöhnliche, orthochromatische und Pinazyanolplatten der Kölner Firma Westendorp & Wehner. Trotzdem die Pinazyanolplatten, abgesehen von ihrem etwas rauhen Korn, sehr gut waren, entschloß ich mich, um die Expositionszeit nach Möglichkeit herunterzudrücken, selbst zu sensibilisieren. Zunächst wurden die zu sensibilisierenden (gewöhnlichen) Platten 5 Minuten lang unter langsamem Hin- und Herschütteln in einer Lösung gebadet, die sich wie folgt zusammensetzt:

	125	ccm	Aqua destillata	
90—95	„		Alkohol (97 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> iger)	
2,1	„		Pinaverdol (1 Teil P.: 2000 Teilen Alkohol)	
3	„		Dizyanin (1 „ D.: 1000 „ „ )	
2,7	„		Pinazyanol (1 „ P.: 1000 „ „ )	
2,1	„		Homocol (1 „ H.: 1000 „ „ )	
8	„		Ammoniak.	

Dann wurden die Platten 1 Minute in reinem Alkohol gewaschen und mittels eines Ventilators möglichst rasch getrocknet. Auch grün empfindliche Platten konnten so hergestellt werden, die Lösung bestand dann aus:

	125	ccm	Aqua destillata	
90—95	„		Alkohol (97 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> iger)	
3,2	„		Pinaverdol (1: 2000)	
2,1	„		Homocol (1: 1000)	
2,7	„		Pinazyanol (1: 1000)	
16	„		Ammoniak.	

Während mir ihre Empfindlichkeit nicht viel größer zu sein schien, als die der orthochromatischen Platten von Schleußner, war die der rot empfindlichen Platten ganz enorm.

Entwickelt wurden die Platten mit Agfa-Rodinal und fixiert mit unterschwefligsaurem Natron.

Das Spektrum wurde von  $\lambda = 600$  bis  $\lambda = 250 \mu\mu$  in zweiter Ordnung photographiert, das übrige in erster Ordnung. Da die Platten 50 cm lang sind und bei der großen Dispersion des Gitters die Linien der zweiten Ordnung, deren Wellenlängen sich um 1 A. unterscheiden, 1 mm auseinanderliegen, kamen auf jede Platte rund 500 A. Es wurde nun so vorgegangen, daß die folgende Platte immer die vorhergehende zur Hälfte überdeckte. Indem zuerst die scharfsten Linien der übereinanderliegenden Teile gemessen wurden, konnte eine event. Verschiebung der Metalllinien gegen die Eisenlinien sofort konstatiert werden. Zunächst wurde in dieser Weise das Bogenspektrum gemessen und ich erhielt eine von  $\lambda = 2088$  A bis  $\lambda = 4340$  A. reichende ununterbrochene Reihe sich aneinander anschließender Platten. Die nächste Linie ist  $\lambda = 5005$ , infolgedessen konnte ich, da ich auch keine scharfen Verunreinigungs-  
linien vorfand, nicht überbrücken. Als einziger Anhaltspunkt diente eine Linie dritter Ordnung. Um den Wert der Platte zweifellos feststellen zu können, machte ich nachträglich noch eine Aufnahme in der Weise, daß ich Blei direkt im Eisenbogen verdampfen ließ, wodurch ich ziemlich sicher ging, keine Verschiebung zu erhalten. Das Verfahren ist nicht immer anwendbar, da die Linien so naturgemäß sehr viel schwächer kommen, oder überhaupt ganz ausbleiben und also auf alle Fälle wieder unverhältnismäßig lange Expositionszeiten nötig werden. Ein weiterer Nachteil ist der, daß man auf diese oder ähnliche Weise die Linien mühsam aus den Eisenlinien heraussuchen muß, was aber im obigen Falle nicht in Betracht kommen konnte. Den Wert der Platten von 5895 aufwärts bestimmte ich in der Weise, daß ich die Natriumlinien maß und für sie den richtigen Wert erhielt. Als Beispiel der Genauigkeit meiner Messung möchte ich hier anführen, daß die Natriumlinien auf 0,002 bzw. 0,003 A. stimmten, trotzdem ich, da die Nickelnormalen auf meinen Platten fehlten, über eine Strecke von 170 A. messen mußte. Außer den Linien zweiter Ordnung hatte ich auch einige dritter Ordnung erhalten. Diese wurden ebenfalls gemessen und für sie dieselben Werte wie in der zweiten Ordnung erhalten. Hierdurch hatte ich zugleich wieder eine strenge Kontrolle über den präzisen Zusammenhang der einzelnen Platten. Unter anderen fand sich die Linie 2237 in der dritten Ordnung und es ergab sich bei ihrer Messung genau der Mittelwert, den ich durch Extrapolieren in der ersten Ordnung erhalten hatte. Dadurch glaubte ich, auch diese Linien unterhalb 2373, bei deren Messung

die Fehlerquellen infolge des hier nötigen Extrapolierens größer werden, auf Tausendstel angeben zu dürfen, falls sie nur die nötige Schärfe besitzen. Um die allerkurzwelligsten Linien messen zu können, mußte ich zwei Bleilinien als neue Normalen benutzen; als solche nahm ich die schon erwähnte Linie 2237 und die Linie 2189. Bei der Linie 2237 hatte ich vier Messungen gemacht, deren weiteste Werte 0,004 A. auseinanderlagen, wozu dann noch der erwähnte Wert aus der dritten Ordnung kam. Für die Linie 2189 lagen drei Messungen vor, deren größte Differenz 0,003 A. betrug.

Bei den Funkenaufnahmen lag die Sache nicht ganz so günstig; erstens war die genaue Messung der Linien infolge ihrer fast überall auftretenden Abschattierungen sehr erschwert, zweitens zeigten hier mehrere Platten Verschiebung, so daß ihre mittlere Verschiebung ausgerechnet werden mußte. Zufälligerweise lagen aber die Hauptlinien auf unverschobenen Platten. So konnte auch für das Funkenspektrum ein in sich geschlossener Aufbau durchgeführt werden. Wie man aus den Tabellen ersieht, zeigen Funken- und Bogenlinien im allgemeinen sehr gute Übereinstimmung.

Gemessen wurden die Linien auf der von Kayser angegebenen, von Wolz konstruierten Teilmaschine des Bonner physikalischen Instituts, deren Spindel eine Ganghöhe von 0,33 mm hat. Ein Druckapparat gestattet, die Hundertstel einer Schraubenumdrehung genau abzulesen und die Tausendstel zu schätzen. Die genaue Beschreibung der Maschine und ihrer Handhabung findet sich in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. I. Sämtliche Linien wurden möglichst auf verschiedenen Platten verschiedener Stellung gemessen; wenn sie auf einer Platte mehrmals gemessen werden mußten, so geschah auch dies immer an verschiedenen Stellen der Platte. Ebenso wurde immer nach Möglichkeit ein anderes Stück der Spindel benutzt. Jede Messung ist das Mittel von vier Einstellungen, die sich aus einem zweimaligen Hin- und Hergang ergeben, wobei sowohl auf den toten Gang als auch auf den periodischen Fehler der Spindel geachtet wurde. Letzterer wurde eliminiert, indem nach dem zweiten Passieren der Platte der Schraubenknopf um eine halbe Umdrehung herumgedreht und das Fadenkreuz neu eingestellt wurde. Bei Messungen über größere Strecken mußte eine Korrekturkurve für die Spindel benutzt werden. Eine weitere Korrektur ergibt sich daraus, daß das Spektrum genau genommen nur in der Mitte der Platte als normal zu betrachten

ist. Diese Korrektur glaubte ich aber aus zwei Gründen vernachlässigen zu dürfen, erstens kommt sie nur in Betracht bei Messungen über große Strecken, zweitens hebt sich der Fehler, der auch stets innerhalb der Fehlergrenze lag, bei meinen Messungen von selbst heraus, da ja immer auf Platten verschiedener Stellung gemessen wurde, die Linie also einmal auf der linken Seite, das zweitemal auf der rechten Seite und das drittemal in der Mitte der Platte lag. Die Einstellung geschah mit dem Fadenkreuz des Mikroskops, bei umgekehrten Linien auf die Mitte der hellen Partie, bei den andern auf die Mitte bzw. das Maximum der Schwärzung. Einseitig verbreiterte Linien wurden auch an der Spitze gemessen.

Als Normalen wurden von 6945—4282 die internationalen Normalen benutzt, von 4233—2373 die Normalen von Fabry und Buisson; unterhalb 2373 wurde extrapoliert, dann wurden zwei Bleiliniien als Normalen benutzt. Oberhalb 6000 wurden auf zwei Platten die Normalen der übergelagerten zweiten Ordnung verwandt; dies war möglich, da bei dem betreffenden Gitter die entsprechenden Linien der ersten, zweiten und dritten Ordnung, wie es die Theorie verlangt, genau zusammenfallen.

Die Intensitätsangabe der Linien stimmt im allgemeinen mit der von Kayser und Runge überein. Zu erwähnen wäre nur, daß ich die bei diesen Autoren ziemlich starke Linie 3150 nur ganz schwach und nur bei den längsten Aufnahmen erhielt. Zugleich war dann diese Linie in der mittleren Partie von einem sehr breiten Wisch begleitet. Analog den Angaben von Kayser und Runge habe ich die Intensitäten in den Zahlen 1—6 angegeben, wozu ich noch im Funken für die schwächsten Linien die Zahl 0 hinzunahm. Alle die Linien, die so schwach waren, daß sie unter dem Mikroskop nicht mehr gesehen werden konnten, wurden mit einer Nadel anpunktiert und die günstigste Stelle dieses Punktes, so gut es ging, gemessen. Sie sind in der Tabelle mit einem Sternchen versehen.

Zum Vergleiche füge ich die Messungen von Eder und Valenta, Thalén, Exner und Haschek und von Kayser und Runge bei.

Die Abkürzungen bedeuten: u = unscharf, U = sehr unscharf, R = umgekehrt, r = nach Rot verbreitet, v = nach Violett verbreitet, bei der Bezeichnung W ist die Linie nur als breiter Wisch zu sehen.

Eder und Valenta				Exner und Haschek			
Bogen		Funke		Bogen		Funke	
7229,30	6u						
6878,67	1u						
6791,34	1u	6793	1				
—		6660,28	10			6660,38	2u
—		6380,14	1			—	
6235,73	3r	—				—	
6169,66	2U	—				—	
11,32	2r	—				—	
6060,07	3r	—				—	
12,36	3r	—				—	
02,20	8r	6002,10	1	6002,3	1u	—	
5896,18	2r	5895,71	1	—		—	
—		76,67	2	—		—	
—		57,67	3	—		—	
5692,36	2	—		—		—	
09,14	1	5609,14	15	5609,0	1u	5609,00	30
		5545,02	8	—		—	
		44,51	1	—		5544,8	1u
		—		—		—	
		5372,70	10r	5422,9	1u	—	
		—		—		5372,6	5u
		5207,15	1	—		—	
		01,70	2	5201,63	5	5201,65	1
		—		—		—	
		5163,78	1	—		—	
		43,14	2u	—		—	
		—		—		—	
		5005,64	1	5005,63	5	5045	1u
		4802,1	1	—		43	1u
		4798,2	1	—		05,65	2
		60,98	1	—		4802,2	1u
		4630,4	1	—		4798,4	1u
		4571,72	1	—		61,00	2
		4447,09	1	—		—	
		00,98	3	—		—	
		4387,04	20	—		4401,08	2
		—		4340,70	1	4387,11	500
		4272,64	2	—		—	
		—		—		4272,7	2u
		—		—		45,42	500
		—		—		42,80	10
		—		—		4182,4	2
		—		4168,19	10	68,20	10
		—		4062,31	20	4062,30	10
		—		58,00	1000 R	58,00	300 R
		—		—		50,0	1u
		—		—		41,5	1u
		—		19,80	50	19,76	10
		—		—		04,45	1
		—		—		3952,20	2
		—		—		27,8	1u
		—		—		3854,11	15
		—		—		42,2	2u?
		—		—		33,15	3u
		—		—		28,0	1u
		—		—		3786,5	4u

Thalén Funke	Kayser und Runge		Klein	
	Bogen		Bogen	Funke
			7228,974 4	
			—	
6656,0			—	6793 1 U
—			—	6660,04 6 u
—			—	—
—			6235,317 1 u	—
—			—	—
6059,0			6110,57 1 u	—
09,0			6059,427 2 u	—
01,5	6002,08 2 r		11,76 2 u	—
5895,0	—		01,957 3 u	—
74,0	—		5895,68 1 u	5896* o
56,5	—		—	—
—	—		—	—
5607,0	—		—	5608,8 6 U
5546,0	—		—	5545,1 2 U r
—	—		—	—
5523,5	—		—	—
—	—		—	—
5372,0	—		—	5372,5 3 U r
5274,5	—		—	—
06,5	—		—	—
01,0	5201,65 3 r		5201,467 3	5201,47 1 u
5189,0	—		—	—
63,0	—		—	—
—	—		—	—
5045,0	—		—	5045 ou
—	—		—	43 ou
04,5	5005,62 4 r		5005,441 4	05,46 2 r
4802,0	—		—	4802,09 1
4796,5	—		—	4798,4 1
60,0	—		—	61,0 1
—	—		—	—
4573,0	—		—	—
—	—		—	—
4401,5	—		—	4400,84 1
4386,5	—		—	4386 6 U r
—	4340,65 2		4340,432 2	—
—	—		—	4272,55 1 u
4246,0	—		—	45,1* 6 U r
—	—		—	42,47* 3 U r
—	—		—	4182,18 1 u
4167,5	4168,21 3 R		4168,045 3	68,042 3
4062,5	4062,30 3 R		4062,149 3	4062,146 3
58,0	57,97 6 R		57,826 5 R	57,826 6 R
—	—		—	—
—	—		—	41,3* 1 u
—	19,77 3 R		19,644 3	19,639 3
—	—		—	04,23 1
—	—		—	3951,99 1
—	—		—	27,79* o
—	—		—	3854,05 2 u
—	—		—	41,91 1 u
—	—		—	32,918 1
—	—		—	27,89* o
—	—		—	3786,243 2 u

Eder und Valenta		Exner und Haschek			
Funke		Bogen		Funke	
		3740,20	200	3740,28	30
		—		36,4	2 u
		—		15	2 u
		—		3689,4	2
		3683,62	1000 R	83,64	50 R
		71,80	100 r	71,72	10
		—		55,8	1 u
		39,72	500 R	39,72	20 R
		—		3593,1	1
		3572,95	200 R	73,03	20 r
		—		3455	1 u
		—		3279,35	1
		—		76,6	1 u
		3262,5	2 r	—	
		—		43,00	1
		40,35	2 r	—	
		20,75	3 r	20,7	1
		—		3176,62	10
		3151	2 u	—	
		—		37,91	10
		19,2	1 u	—	
		—		3089,21	2
		—		87,15	1
		—		44,00	10
		—		31,8	1
		—		17,7	1 u
		—		—	
		—		—	
		—		2949,5	2 u
		2927,0	1 u	—	
		2873,48	50 R	2873,42	10 R
		—		64,5	1 R
		33,21	100 R	33,13	15 R
		23,31	30 R	23,29	10 R
		02,10	100 R	02,10	30 R
2733,5	1/2	—		—	
17,36	4 u	—		2717,2	1 u
10,18	1 u	—		—	
2697,69	3	2697,8	5 u	2697,6	1 u
63,27	8	63,27	20 R	63,22	10 R
57,24	2	57,18	2	57,17	1
50,71	5 u	50,0	20 u	50,4	2 u
28,43	4	28,50	8	28,47	2
14,29	7 R	14,26	50 R	14,29	10 R
13,83	3	13,77	10 R	13,79	3 R
00,10	1	—		—	
2591,04	1/2	—		—	
77,40	8 r	2577,39	20 R	2577,40	5 R
68,52	1	—		68,54	1
62,44	4	—		62,39	5
—		36,7	3 R	—	
2478,72	2	—		—	
76,49	8	2476,51	10 R	2476,49	6 R
46,34	5	46,30	15 R	46,46	4
45,64	2	—		—	
43,94	5	43,92	10 R	44,10	4

Kayser und Runge		Klein			
Bogen		Bogen		Funke	
3740,10	5 R	3739,947	5 R	3739,950	4 R
—	—	—	—	36,25*	o
—	—	—	—	14*	o
—	—	—	—	3689,26	1
3683,60	6 R	3683,471	6 R	83,474	6 R
71,65	3 R	71,506	3 R	71,507	3
—	—	—	—	55,65*	o
39,71	6 R	39,583	6 R	39,580	6 R
—	—	—	—	3592,92*	o
3572,88	5 R	3572,737	5 R	72,741	5 R
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	3279,21	1 u
—	—	—	—	76,44*	1 u
3262,47	4	3262,353	4	62,37	1 u
—	—	—	—	42,84	1 u
40,31	4	40,195	4	40,20	1 u
20,68	4	20,544	4	20,546	1
—	—	—	—	3176,54	2 u
3150,9	3 U	3150*	1 R U	—	—
—	—	—	—	37,83	2 u
19,09	2	18,917	2	—	—
—	—	—	—	3089,10	1 u
—	—	—	—	87,05	1 u
—	—	—	—	43,89	1 u
—	—	—	—	31,6*	ou
—	—	—	—	17,3*	2 W
2980,29	2 u	2980,162	1	—	—
—	—	73,00	1?	—	—
—	—	66,50	1?	—	—
—	—	—	—	2949,4*	2 W
26,84	2 r	26,646	1 u	—	—
2873,40	4 R	2873,324	4 R	2873,326	3 R
—	—	—	—	64,394	1 R
33,17	6 R	33,071	6 R	33,072	4 R
23,28	4 R	23,199	4 R	23,199	3 R
02,09	5 R	02,009	5 R	02,011	5 R
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	2717,2	1 u
2712,62	2 r	—	—	—	—
2697,72	4 R U	2697,527	2 u	2697,61	1 u
63,26	4 R	63,173	3 R	63,170	3 R
57,16	2	57,105	2	57,106	1
50,77	5 U	50,4	5 W	50,5	4 W
28,36	2 R	28,293	3	28,296	2
14,26	5 R	14,200	5 R	14,204	4 R
13,74	3 R	13,678	3 R	13,686	1 R
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
2577,35	4 R	2577,278	4 R	2577,279	3 R
—	—	—	—	68,43	1
—	—	—	—	62,308	2 u
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	2478,594	1
2476,48	4 R	2476,390	4 R	76,390	2 R
46,28	4 R	46,196	4 R	46,199	2 r
—	—	—	—	45,542*	o
43,92	4 R	43,840	4 R	43,85	2 r



Eder und Valenta		Exner und Haschek			
Funke		Bogen		Funke	
2433,70	2	—	—	—	—
28,78	4	2428,80	3	2428,82	2
24,2	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—
18,6	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—
16,0	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—
11,82	4	11,86	8 R	11,85	2
02,06	6	02,06	10 R	02,18	3
2399,71	2	2399,70	2	2399,70	1
93,93	8	93,92	30 R	93,90	4 R
—	—	89,0	2	89,00	1?
32,53	1	32,72	2	32,63	1
17,39	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—
00,28	1	—	—	—	—
2296,82	3	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
53,98	2 u	—	—	—	—
46,89	3 u	2247,03	5 R	2247,00	2 R
42,54	2 u	—	—	—	—
37,43	3	37,55	3 R	37,7	1 u
18,17	1	—	—	—	—
03,68	5 U	—	—	03,68	4 R
2192,37	1	—	—	—	—
89,70	2	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
69,96	4 U	—	—	2170,11	2 R
—	—	—	—	—	—
15,14	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
2088,60	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—
60,36	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—

Kaysér und Runge haben, wie schon erwähnt, gezeigt, daß im Bogenspektrum von Blei keine Serien vorkommen, daß aber doch gesetzmäßige Lagerung vorhanden ist, insofern sich eine Gruppe von 10 Linien dreimal mit gleichen Schwingungsdifferenzen wiederholt. Die Schwingungszahlen der Linien jeder Gruppe lassen sich also durch Addition einer bestimmten Konstante aus den Schwingungszahlen der Linien jeder andern Gruppe ableiten. Da bei meinen genaueren Messungen zu erwarten war, daß auch diese Gesetzmäßigkeiten genauer stimmten, habe ich sie neu berechnet und in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In der ersten Kolonne stehen die Wellenlängen der Ausgangslinien. Addiert man zu den Schwingungszahlen dieser vorher aufs Vakuum reduzierten Linien die Zahl 10807,43 und berechnet umgekehrt zu diesen neuen Werten als Schwingungszahlen die zugehörigen Wellenlängen in Luft, so erhält man die Wellenlängen der zweiten Kolonne. Durch

Kayser und Runge		Bogen		Klein	
Bogen		Bogen		Funke	
—		—		2433,599	0
2428,71	4	2428,631	4	28,644	2r
—		—		—	
—		—		—	
11,80	4 R	11,742	4 R	11,743	2r
02,04	4 R	01,943	4 R	01,942	2r
2399,69	3 R	2399,598	3	2399,598	1r
93,89	5 R	93,802	5 R	93,812	3 R
88,89	3 R	88,809	3	88,808	1r
32,54	4 R	32,423	4 R	32,45	2r
—		—		—	
—		—		—	
2257,53	1	2257,52	1	—	
54,02	3 R	53,94	3 R	2253,93	1
47,00	6 R	46,891	6 R	46,00	4 R
—		42,606	2	42,607	2
37,52	5 R	37,427	3 R	37,44	3 R
—		18,08	3	—	
03,57	3	03,52	3	03,53	5 R
—		—		—	
2187,99	2	2189,606	2 Bi?	2189,61	2 Bi?
75,88	4 R	87,89	2	—	
70,07	6 R	75,565	4 R	—	
—		70,00	6 R	70,00	4 R
15,1	5 R	59,56	3 R	—	
12,0	4	15,04	5 R	—	
2088,5	5 R	11,76*	4	—	
—		2088,23*	5 R	—	

Addition von 13638,60 erhält man in entsprechender Weise die vierte Kolonne. Die dritte und fünfte Kolonne bringen die Differenzen der so berechneten Werte gegen die gemessenen.

4168,045	2873,322	— 0,002	2657,101	— 0,004
4019,644	2802,010	+ 0,001		
3739,947	2663,168	— 0,005	2476,384	— 0,006
3671,506	2628,279	— 0,014	2446,188	— 0,008
3572,737	2577,271	— 0,007	2401,944	+ 0,001
3262,353	2411,739	— 0,003	2257,53	+ 0,01
3240,195	2399,607	+ 0,009	2246,900	+ 0,009
3220,544	2388,811	+ 0,002	2237,432	+ 0,005
3118,917	2332,436	+ 0,013	2187,90	+ 0,01
2980,162	2253,95	+ 0,01		

Die nächste Tabelle bringt die von mir gemessenen Linien, die von Verunreinigungen des Bleis bzw. der Kohle herrühren. Derartige Angaben werden sich, wenn allgemein durchgeführt, von

großem Vorteile erweisen. Vergleicht man sie nämlich mit den Werten, die bei der Untersuchung des jeweiligen Elementes erhalten worden sind, so ergibt sich ohne weiteres die Beantwortung der Frage: Ist die Lage der Linien vollständig unabhängig von der im Dampf vorhandenen Menge des betreffenden Elementes, ist es für sie also gleich, ob die Substanz in ganz geringen Spuren vorhanden ist oder den gesamten Bestandteil des emittierenden Dampfes ausmacht, oder können vielleicht diese geringen Spuren infolge der damit zusammenhängenden Druckänderungen andere Werte ergeben.

Was die angegebenen Werte betrifft, so habe ich die Pb-Linie 2189, da mir ihr Ursprung nicht ganz sicher zu sein schien, hier als Bi-Linie? geführt. Bei den beiden Linien 2249 und 3229, die ich nicht identifizieren konnte, halte ich es nicht für ausgeschlossen, daß es Pb-Linien sind.

### Verunreinigungen.

Bogen			
2159,56	Sb?	4283,003	Ca
2189,606	Bi?	4289,363	Ca
2228,19	Bi	4298,987	Ca
2230,60	Bi	4302,529	Ca
2246,06	Sn	4305,915	Ti
2249,83	?	4434,964	Ca
2288,02	Cd	4435,682	Ca
2496,777	B	4454,782	Ca
2497,731	B	4455,893	Ca
2795,540	Mg	6102,73*	Co
2839,983	Sn	6122,210	Co
2852,130	Mg	6162,170	Co
2881,588	Si	6439,063	Ca
3082,162	Al	6462,549	Ca? Co?
3092,716	Al	6493,762	Ca? Co?
3229,63	?	6707,83	Li
3247,540	Cu	7664,86	?
3261,058	Cd	7698,94	Ba
Funken			
2189,61	Bi?		
2265,03	Cd		
2288,04	Cd		

In der letzten Tabelle gebe ich noch die von mir im Funkenspektrum gemessenen Luftlinien. Zum Vergleiche füge ich die Angaben von Exner und Haschek, Frl. Kretzer, Wagner und Schippers bei, und zwar bringe ich nur diejenige ihrer Linien, die ich auch gefunden habe. Die Angabe des Ursprungs der Linien habe ich Exner und Haschek entnommen.

## Luftlinien.

Exner und Haschek	Kretzer	Wagner	Schippers	Klein
5941,9				5941,6* N? O?
5679,70				5679,5* N
5666,78				5666,60* N
				5665,9 *
				5608,8
				5359,20*
				4761,04
4643,27				4643,14 N
4641,94				4641,77 O
4630,73	4630,67		4630,54	4630,57 N
4621,57	4621,61		4621,48	4621,47 N
4614,05	4614,01		4613,92	4613,94 N
4607,34	4607,31		4607,22	4607,22 N
4601,67			4601,59	4601,53 N
4447,23				4447,08 N
4417,14				4417,01 O
4415,07				4414,9* O
4349,57				4349,40 O
4345,71	4345,73		4345,58	4345,58 O
4319,78				4319,69 O
4317,27				4317,16 O
4076,08	4076,39	4075,94	4075,95	4075,92 O
4072,40	4072,65	4072,28	4072,29	4072,29 O
4070,04	4070,08	4069,88	4069,9	4069,92 O
3995,26	3995,41	3995,13	3995,13	3995,09 N
3973,44	3973,76			3973,24 O
				3962,4*
3956,04				3955,89 N
3954,55				3954,39 O
3919,24	3919,47	3919,10		3919,02 N
3712,95				3712,85* O

Zum Schlusse bleibt mir die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser, für gütige Anregung und Förderung bei Anfertigung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

## Literatur.

- H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. I. II. VI.  
 Ch. Wheatstone, Phil. Mag. 7. 299. 1835.  
 A. J. Ångström, Pogg. Ann. 94. 141—165. 1855.  
 G. Kirchhoff, Abhandl. Berl. Akad. 1861. 63—95; 1863. 227—240.  
 F. R. Robinson, Phil. Trans. 152. II. 939—986. 1862.  
 W. Huggins, Phil. Trans. 154. II. 139—160. 1864.

- R. Thalén, Nova acta reg. soc. sc. Upsal. (3) **6**. 1868.  
Lecoq de Boisbaudran, C. R. **77**. 937—940. 1873.  
J. N. Lockyer, Phil. Trans. **163**. 253—275. 1873.  
J. N. Lockyer, Phil. Trans. **163**. 639—658. 1873.  
Lecoq de Boisbaudran, C. R. **77**. 1152—1154. 1873.  
Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Paris 1874.  
J. N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **27**. 279—284. 1878; C. R. **86**. 317—321. 1878.  
G. D. Liveing and J. Dewar, Phil. Trans. **174**. I. 187—222. 1883.  
W. N. Hartley and W. E. Adeney, Phil. Trans. **175**. I. 63—137. 1884.  
W. N. Hartley, Phil. Trans. **175**. II. 325—342. 1884.  
V. Schumann, Photogr. Rundschau. **41**. 71—80. 1890.  
J. M. Eder, Denkschrift Wien. Akad. **60**. 1—24. 1893.  
H. A. Rowland, Astron. and Astrophys. **12**. 321—347. 1893.  
H. Kayser und C. Runge, Abhandl. Berl. Akad. 1893; Wiedem. Ann. **52**. 93—113. 1894.  
E. Demarçay, Spectres électriques. Paris 1895.  
H. A. Rowland, Chicago, University Press. 1896—1898.  
W. J. Humphreys, Astrophys. Journ. **6**. 169—232. 1897.  
J. A. Hemsalech, Journ. de Phys. (3) **8**. 652—660. 1899.  
J. M. Eder u. E. Valenta, Denkschr. Wien. Akad. **68**. 531—554. 1899.  
G. A. Hemsalech, C. R. **132**. 959—962. 1901.  
G. A. Hemsalech, Recherches expérimentales sur les spectres d'étincelles, Paris bei Hermann, 1901.  
O. Lohse, Publ. Astrophys. Observ. Potsdam. **12**. 109—208. 1902.  
F. Exner u. E. Haschek, Wellenlängentabellen . . . Leipzig, bei Deuticke 1902.  
J. Steinhausen, Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**. 45—58. 1905.  
F. Exner u. E. Haschek, Wellenlängentabellen . . . Leipzig, bei Deuticke 1904.  
A. Hagenbach u. H. Konen, Atlas der Emissionsspektren . . . Jena, bei Fischer 1905.  
Sir N. Lockyer, Tables of wave-lengths of enhanced lines. Solar Physics Committee 1906.  
H. Geisler, Zur anomalen Dispersion . . . Zeitschr. f. wiss. Phot. **7**. 89—112. 1909.  
J. M. Eder u. E. Valenta, Wien. Ber. **119**. IIa. 519—613. 1910.  
P. Joyce, Ann. chim. et phys. (8) **21**. 148—197. 1910.  
H. H. Randall, Astrophys. Journ. **34**. 1—20. 1911.  
J. M. Eder u. E. Valenta, Atlas typischer Spektren. Wien, bei Hölder 1911.  
F. Exner u. E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck, Leipzig, bei Deuticke 1911.

## Referate.

## Bücherbesprechungen.

**R. Luther** und **H. Weisz.** Vorträge, gehalten auf dem Internationalen Kongreß für angewandte Photographie in Wissenschaft und Technik, Dresden 1909. (Enzyklopädie der Photographie, Heft 72.) 279 S. Halle 1909, W. Knapp.

Der stattliche Band enthält 37 Vorträge von Krone, Miethe, Namias, von Rohr, Seyewetz u. a.

Karl Schaum.

**Hans Schmidt.** Optisches Nachschlage-Buch für Photographierende. 66 S. mit 32 Fig. und zahlreichen Tabellen. Bunzlau 1911, L. Fernbach.

Der bekannte Autor hat in der kleinen Schrift ein recht bequemes und reichhaltiges Vademekum für alle diejenigen geschaffen, die nicht rein mechanisch mit der Kamera arbeiten, sondern sich über die Wirkungsweise des Objektivs, über die Eigenschaften der verschiedenen Typen u. a. orientieren wollen.

Karl Schaum.

**Arthur Freiherr von Hübl.** Die photographischen Lichtfilter. 109 S. mit 5 Beilagen und 18 Abbildungen im Text. (Enzyklopädie der Photographie, Heft 74.) Halle 1910, W. Knapp.

Die schöne Monographie bringt weit mehr, als man nach dem Titel erwarten würde: eine ausführliche Darlegung über die Spektroskopie der Farbstoffe, eingehende Erörterungen über die an Filterfarbstoffe zu stellenden Ansprüche hinsichtlich ihres optischen und chemischen Verhaltens und gründliche Besprechungen der verschiedenen Filtertypen (monochromatische Schutz-, Kompensations- und Selektionsfilter). Die Ausführungen beruhen nicht nur auf reicher eigener Erfahrung, sondern auch auf sorgfältigen Experimentaluntersuchungen des Verfassers.

Karl Schaum.

**Otto Wiener.** Über Farbenphotographie und verwandte naturwissenschaftliche Fragen. 88 S. mit 3 farbigen Tafeln. Leipzig 1909, J. A. Barth.

Für die beiden direkten Verfahren der Farbenphotographie, für die Interferenzmethode mittels stehender Lichtwellen und für den Ausbleichprozeß (Farbanpassungsverfahren), hat der Verfasser bekanntlich die wissenschaftlichen Grundlagen geschaffen. In dem vorliegenden interessanten Vortrag, der auf der Cölner Naturforscherversammlung ge-

halten wurde, bespricht der Verf. in anregender Weise die theoretische Seite des Problems der Farbenphotographie im weitesten Sinne; es werden also sowohl die indirekten, auf additiver bzw. subtraktiver Farbmischung beruhenden, wie auch die direkten Methoden unter eingehender Erörterung der physiologischen Gesichtspunkte besprochen.

Karl Schaum.

**Fritz Limmer.** Das Ausbleichverfahren (Farbanpassungsverfahren). (Enzyklopädie der Photographie, Heft 77.) 155 S. mit sieben in den Text gedruckten Abb. Halle 1911, W. Knapp.

Die Monographie enthält im ersten Teil die Geschichte des Ausbleichverfahrens und eine Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse fremder Autoren mit gründlichen Literaturangaben; im zweiten Teil eine ausführliche Wiedergabe der Versuche des Verfassers.

Karl Schaum.

**Otto Mente und Adolf Warschauer.** Die Anwendung der Photographie für die archivalische Praxis. 28 S. mit 15 Abb. auf 8 Tafeln. Leipzig 1909, S. Hirzel.

Neben den für den Historiker besonders wichtigen Aufnahmeverfahren und photographischen Prozessen werden sehr interessante Beschreibungen über Methoden zur Reproduktion von Schriftstücken, deren Lesbarkeit infolge durchgeschlagener Schrift, durch Verunreinigungen oder dergl. gestört ist, sowie zur Wiederherstellung von Palimpsesten gegeben.

Karl Schaum.

**H. Meerwarth.** Lebensbilder aus der Tierwelt. Leipzig, R. Voigtländer.

Von dem schönen, in photographischer wie textlicher Hinsicht gleich interessanten Werk liegen uns die Lieferungen 5, 6, 20, 21 und 22 vor. Der gesamte Umfang ist auf 10 Bände veranschlagt; wir werden nach dem Erscheinen der ganzen Serie auf das Werk zurückkommen.

Karl Schaum.

**R. Zimmermann.** Tiere der Heimat. 163 S. mit 100 Naturaufnahmen. Leipzig 1910, Th. Thomas.

Der Verf. bringt interessante Skizzen aus dem Tierleben unserer Heimat, die alle Arten unserer Fauna gleichmäßig berücksichtigen. Die wohl gelungenen Aufnahmen sind vom Autor selbst gewonnen.

Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XII. Band.

1913.

Heft 2.

## Die Absorption des Äthylbenzols im Ultravioletten.

Von

Georg Weimer.

Mit 1 Figur.

### Einleitung.

Wenn die Annahme gilt, daß ein Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften und dem molekularen Bau der organischen Körper bestehe, so wird es zweckmäßig sein, eine Reihe von diesen Substanzen spektroskopisch zu untersuchen, und zwar unter verschiedenen Bedingungen, ob etwa dadurch irgendwelche Veränderungen im Spektrum hervorgerufen werden. Da nach der Theorie über Emission und Absorption die Absorptionsbanden auf eine Wirkung der Schwingungen der Moleküle oder der auf ihnen befindlichen Elektronen zurückzuführen sind, so wird man aus einer Änderung des Spektrums auf eine Veränderung der Moleküle schließen können.

Für solche Untersuchungen sind das Benzol und eine Reihe seiner Derivate besonders geeignet. Denn diese Substanzen sind ausgezeichnet durch eine starke Absorption kürzerer Wellen, durch die außerordentliche Intensität der Absorptionsbanden, welche deshalb bei großer Verdünnung der Lösungen noch sichtbar bleiben. Die meisten organischen Körper besitzen sehr unscharfe Absorptionsbanden, so daß kleine Veränderungen in der Lage der Banden schwierig zu konstatieren sind. Im Gegensatz hierzu sind die Banden von Benzol und der chemisch verwandten Verbindungen scharf begrenzt. Verbreiterungen der Banden finden nur nach einer Seite hin statt, wobei die Lage des Kopfes unverändert bleibt. Eine eintretende Verschiebung der Bandenköpfe ist daher auch als Lageänderung der ganzen Bande aufzufassen.

Seit einigen Jahren werden im physikalischen Institut zu Bonn Untersuchungen über die Absorptionsspektren des Benzols und seiner Derivate angestellt.



Schon vorher haben hauptsächlich Pauer und Hartley dieses Gebiet bearbeitet. Doch konnten sie noch keinen genauen Aufschluß über den Bau der Spektren geben. Denn es fehlte eine geeignete Lichtquelle, die stark genug war und ein kontinuierliches, weit ins Ultraviolette hineinreichendes Spektrum lieferte, oder es war die Dispersion der von ihnen verwandten Apparate nicht groß genug, so daß eine Reihe von Banden nicht beobachtet werden konnte. Grebe stellte eine neue Untersuchung über „die Absorption der Dämpfe des Benzols und einiger seiner Derivate im Ultravioletten“ an unter Benutzung einer neuen Lichtquelle (Aluminiumfunke unter Wasser). Er fand, daß alle von ihm untersuchten Substanzen ein gesetzmäßiges Bandenspektrum als Absorption aufwiesen. Nach Verbesserung der Apparate (Vergrößerung der Dispersion) und der Untersuchungsmethoden wurden speziellere Untersuchungen über Benzol und seine Derivate ausgeführt und festgestellt, welchen Einfluß die Temperatur oder die Konzentration auf das Absorptionsspektrum ausübt. Bisher liegen Arbeiten vor über das Absorptionsspektrum des Benzols (Grebe), des Paraxylols (Mies), Anilins (Koch) und Toluols (Cremer). Alle diese Untersuchungen fanden als Absorption dieser Körper im Ultravioletten ein intensives Bandenspektrum, das einen gesetzmäßigen Bau aufweist.

Auf Anregung des Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. Kayser setzte ich diese Arbeiten fort und untersuchte das Absorptionsspektrum von Äthylbenzol im Ultravioletten, um so weiteres Material zu liefern, das uns Aufschluß gibt über die Änderung der Spektren chemisch verwandter Stoffe, und um damit weitere Anhaltspunkte für einen Zusammenhang zwischen Absorption und der molekularen Konstitution chemisch nahestehender Verbindungen zu gewinnen.

#### Versuchsanordnung.

Als Spektralapparat diente mir der von der Firma Ad. Hilger, Ltd.-London gelieferte Quarzspektrograph. Er zeigte in dem untersuchten Teile des Spektrums (2300—2750 Å.-E.) eine Dispersion von ungefähr 10 Å.-E. pro 1 mm. Um ein kontinuierliches Spektrum, das weit in den ultravioletten Teil hineinreicht, herzustellen, wurde die von Konen gefundene, ebenfalls von Grebe, Mies, Koch und Cremer benutzte Lichtquelle verwendet. Ihr Wesen besteht darin, daß man einen elektrischen Funken zwischen zwei Aluminiumelektroden unter Wasser überspringen läßt. Die Elektroden dürfen nicht weiter als 1 mm voneinander entfernt sein, um eine dunkle

Entladung zu vermeiden. Da das Wasser sich infolge der Zerstäubung des Aluminiums schnell trübte, wurde es durch einen ununterbrochenen Strom frischen Wassers fortwährend erneuert. Den Funken lieferte ein Induktorium von etwa 30 cm Schlagweite, in dessen primäre Spule ein Wechselstrom von ungefähr 60 Wechseln in der Sekunde gesandt wurde. Zur Erhöhung der Kapazität war noch eine Leidener Flasche parallel geschaltet. Bei der Untersuchung des Dampfes von Äthylbenzol wurden als Absorptionsgefäße Messingröhren verwandt, die beiderseits durch zwei senkrecht zur optischen Achse geschnittene Quarzplatten geschlossen sind. Sie waren mit einem Mantel umgeben zur Aufnahme des Wassers, durch dessen Erwärmung der Dampf des Äthylbenzols auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Da die Absorption der hochprozentigen Lösungen außerordentlich groß war, so konnten hier nur dünne Schichten benutzt werden. Es wurde zu diesem Zwecke ein Tropfen der Lösung zwischen zwei Quarzplatten gebracht und durch Zusammendrücken dieser Platten zu einer kapillaren Schicht ausgedehnt. Um eine schnelle Verdunstung zu vermeiden, wurde der Rand der Quarzplatten mit einer Wasserglaslösung verkittet.

Im übrigen war die Aufstellung der einzelnen Apparate, wie Lichtquelle, Quarzlinen, Absorptionsgefäße und Spektrograph, die nämliche, wie sie bereits in den früheren Arbeiten dieser Art von Grebe, Mies, Koch und Cremer angegeben ist.

Bei der Untersuchung der Dämpfe betrug die Belichtungszeit  $\frac{1}{2}$ —2 Stunden, die der Lösungen  $\frac{3}{4}$ —3 Stunden. Für die photographischen Aufnahmen wurden Platten der Firma Lumière et ses fils, Lyon Monplaisir verwandt.

Die Wellenlängen der Banden des Äthylbenzoldampfes wurden auf der nach den Angaben von Kayser gebauten Teilmaschine, deren Beschreibung sich in seinem Handbuche der Spektroskopie Bd. I findet, gemessen. Da im Prismenspektrum mit der Abnahme der Wellenlängen die Dispersion wächst, wurden die Wellenlängen des Dampfes mittels der Cornuschen Dispersionsformel berechnet. Diese lautet:

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{C_0}{d - D_0}.$$

Um die Konstanten  $\lambda_0$ ,  $C_0$ ,  $D_0$  zu bestimmen, wurde das Funkenspektrum des Eisens auf die photographische Platte geworfen, wobei der Spalt des Spektrographen halb abgeblendet war.

Durch Einsetzen der Ablenkung  $d$  dreier Normalen des Eisenspektrums ließen sich jedesmal die drei Unbekannten leicht finden. Während zu der Messung der Dampfbanden die oben erwähnte Teilmaschine diente, wurden die Banden im Spektrum der Lösungen, ebenso die Normalen des Vergleichsspektrums mit Hilfe eines in 0,1 mm geteilten Maßstabes gemessen. Um die Wellenlängen der Lösungsbanden zu finden, wurden in dem Eisenspektrum Normalen von ungefähr gleichem Abstände gewählt und mittels der geradlinigen Interpolation die Wellenlängen berechnet. Der Fehler, der hierdurch gemacht wurde, war so gering, daß er gegenüber den Beobachtungsfehlern nicht in Betracht kam und daher vernachlässigt werden konnte. Die Normalen wurden nach dem Atlas der Bogen- und Funkenspektren von Konen und Hagenbach bestimmt.

Es wurde die Absorption des Äthylbenzols in Dampfform und in Lösungen untersucht. Bei den schärferen Dampfbanden beträgt die Fehlergrenze  $\pm 0,5$  Å.-E. Bei vielen Dampfbanden des Äthylbenzols waren die Kanten so schwach und unscharf, daß sie bei der zehnfachen Vergrößerung des Mikroskops an der Teilmaschine kaum noch sichtbar waren. Hier kann die Ungenauigkeit der Messung bis zu 2–3 Å.-E. wachsen. Aus dem nämlichen Grunde sind bei den Wellenlängen der Bandenköpfe der Lösungen Fehler bis zu  $\pm 2$  Å.-E. möglich. Auch wirkten einzelne umgekehrte Aluminiumlinien (2660,3; 2651,7; 2575,5; 2568,5; 2371,5; 2366) m kontinuierlichen Spektrum störend bei der Messung.

Die untersuchte Flüssigkeit wurde von der Firma Merk in Darmstadt geliefert.

### Dämpfe von Äthylbenzol.

Zur Untersuchung gelangten die Dämpfe des Äthylbenzols als bei den Temperaturen von 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 80° C unter Atmosphärendruck.

Tabelle 1.

20° $\lambda$	30° $\lambda$	40° $\lambda$	50° $\lambda$	60° $\lambda$	80° $\lambda$
2718	2718,6	2717,8			
12,1	12,0	11,8	2712,2	2712,2	2713,0
06,5	06,3	06,7	06,5	06,5	07,0
2699,8	00,7	00,4	2699,9	00,5	2699,4
83,6	2683,7	2683,7	83,3	2683,1	
76,5	77,4	77,1	76,3		76,2

Tabelle 1 (Fortsetzung).

20° λ	30° λ	40° λ	50° λ	60° λ	80° λ
2671,9	2671,8	2670,6	2672,2	2671,5	
68,5	67,9		68,9		2669,1
64,7	64,7	64,1	65,5	64,7	64,8
59,5	58,9	59,4	59,0	60,0	60,0
52,4	52,0	52,4	51,8	52,9	52,8
		43,0		42,6	43,9
40,9	40,2	41,1			
35,2	35,7	36,3	34,9	35,5	35,1
31,8		32,4			
27,8	27,5	27,5	26,8	27,0	27,2
22,0	22,3	21,7	21,0		22,5
16,9		15,9			16,5
12,2	11,7				
08,7	07,8	08,8	07,3	07,0	07,0
00,5	00,3		01,3	01,5	01,4
2597,5	2596,8	2597,0	2597,2	2597,0	2597,0
94,5	94,7	94,8	93,4		93,0
88,7	88,8	88,2	87,4	87,9	
81,2	81,8	81,1	82,5	81,2	81,5
78,5	79,1	78,8			
70,7	69,5		71	71,2	
65,7	65,6	66,6	66,5	66,8	
61,1	60,9	60,5	61,5	60,8	59,2
58,1	58,3	57,2			
55,1			56,0	54,9	
48,5	49,1	47,8			47,8
45,9	45,6		45,0	45,1	44,4
40,7	39,8	39,0		41,6	
38,2	37,5		38,9	37,5	
35,8	35,2	35,0			
30,1	30,7		32,2	31,0	
	29,5	29,0	28,9		
	24,3	23,0		24,0	
18,8	18,9	18,6	17,8		
14,3	14,5	15,3			
09,6		09,7	10,3		
	03,0	03,8			04,4
00,9		01,0	00,2	01,2	2499,6
2488,5	2488,2	2487,8		2487,2	
82,2	82,2	81,7	2483,0	83,3	82,8
78,0	77,8	78,4	79,0	79,0	
72,7	72,3	71,4	71,9	71,3	
	70,3		68,6	68,2	69,8
60,8	61,2	60,9	59,9	61,5	61,1
	56,8	56,7	56,6	58,1	57,9
52,1			53,3		52,2
				48,8	48,2
40,6	40,7	41,0		41,0	
37,3	35,9				
31,5	31,2	31,6			30,8
28,6	29,2			27,8	
	26,8	25,8	24,6	24,2	
	21,2		22,6	20,6	21,3
18,1	17,4	17,0	17,2	17,6	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

20° λ	30° λ	40° λ	50° λ	60° λ	80° λ
2412,6 05,3	2405,1 2398,1	2411,9 05,5	2412,0	2398,4 94,8 71,0? 59,5? 50,7?	2412,4 04,8 2395,3?
	70,5	2371,0 59,0 51,4			

In der Tabelle 1 ist das Resultat der Messungen niedergelegt. Wie man aus ihr ersieht, treten mit steigender Temperatur nicht mehr alle Bandenköpfe auf. Diese Erscheinung hat darin ihren Grund, daß mit steigender Temperatur bei konstanter Schichtdicke die kontinuierliche Absorption immer mehr zunimmt und bald wie eine Bande von 272—238 sich erstreckt. Besonders aber tritt sie im mittleren Teile des Absorptionsgebietes störend auf. Deshalb mußte mit der Erhöhung der Temperatur die Länge der Dampfschicht verkürzt werden, von  $d = 10$  cm bei 20° bis  $d = 2$  cm bei 80°, um das die Beobachtung störende Auftreten der allgemeinen Absorption in etwas zu vermeiden. Ferner konnten einzelne Banden bei zunehmender Temperatur nicht mehr gemessen werden; weil die schwachen Bandenköpfe von den benachbarten stärkeren Banden durch deren Verbreiterung überlagert wurden und dadurch scheinbar an Intensität verloren. Weiter läßt sich aus der Tabelle 1 erkennen, daß bei den verschiedenen Temperaturen und Schichtdicken alle Banden, abgesehen von den schwächeren, die aus den vorher angeführten Gründen auf der photographischen Platte nicht mehr dem Auge sichtbar waren, wieder an derselben Stelle des Spektrums auftreten. Es kommen wohl geringe Schwankungen der Wellenlängen vor, besonders bei den verschwommeneren Bandenköpfen; doch diese Unterschiede bewegen sich innerhalb der Grenzen der Genauigkeit, die bei den Messungen erreicht werden konnte.

Wie bei den früheren Untersuchungen über Benzol und seiner Derivate handelt es sich bei dem Spektrum von Äthylbenzol um ein ausgesprochenes Bandenspektrum, dessen Banden wegen der zu geringen Dispersion des Spektrographen noch nicht aufgelöst sind. Die Banden sind nach Rot hin abgeschattigt und besitzen ihre Kanten nach dem violetten Teile hin. Die photographischen Aufnahmen zeigten, daß bei steigender Temperatur und konstanter Schichtdicke

die Abschattierung der Banden sich weiter nach Rot erstreckte, während die Bandenköpfe an der nämlichen Stelle blieben. Es kam also darauf an, nur die Bandenköpfe zu messen, und es war zwecklos, wie Hartley es getan, auch die Breite der Banden zu messen. Ich kam zu dem Ergebnis, daß eine Änderung der Temperatur, sowie eine solche der Schichtdicke eine Verschiebung der Bandenköpfe nach Rot oder Violett hin nicht bewirkte. In dem untersuchten Intervalle übt also weder die Temperatur noch die Dicke der Dampfsäule einen Einfluß auf die Lage der Bandenköpfe im Spektrum aus.

Bestimmt man die Mittelwerte der Wellenlängen und ihre Schwingungszahlen  $n = \frac{10^7}{\lambda}$ , so ergibt sich die folgende Tabelle 2. Zugleich enthält die Tabelle 2 die nach dem 3. Deslandresschen Gesetze berechneten Werte, auf die wir im folgenden noch zurückkommen werden (vgl. S. 44ff.).

Tabelle 2.

$\lambda$		$n = \frac{10^7}{\lambda}$		Intensität
Mittelwert		Mittelwert		
gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	
2718,1	2715,5	3678,8	3681,9	ss
12,2	11,5	87,4	88,4	ss
06,6	06,5	94,6	94,8	ss
00,1	01,8	3703,5	3701,2	ss
2683,5	2683,1	26,4	27,0	ss
76,7	76,4	35,9	36,3	ss
71,6	71,9	43,7	42,7	ss
68,6	69,5	47,3	46,2	s
64,4	64,7	53,2	52,7	f
59,8	60,2	59,7	59,1	fff
52,6	53,6	69,8	68,4	ss
43,2	44,5	83,4	81,3	ss
40,7	40,5	86,8	87,7	ss
35,4	35,7	94,5	94,1	ss
32,2	31,2	99,1	3800,6	s
27,5	26,7	3805,9	07,0	ff
21,9	22,6	14,0	13,4	ff
16,4	17,9	22,0	19,9	ss
11,9	13,6	28,6	26,3	ss
07,9	09,1	34,5	32,7	s
01,0	00,4	44,7	45,6	ss
2597,5	2596,0	50,4	52,0	fff
94,1	91,7	54,9	58,5	ff
88,2	87,4	63,7	64,9	f
81,3	83,0	73,5	71,4	ss
78,8	78,8	77,8	77,8	f
70,6	70,3	90,1	90,6	ss

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda$		$n = \frac{10^7}{\lambda}$		Intensität
Mittelwert		Mittelwert		
gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	
2566,2	2566,0	3896,8	3897,1	ss
60,7	61,8	3905,2	3903,5	ff
58,1	59,8	09,1	06,6	ss
55,3	55,6	13,4	13,0	ss
48,3	47,2	24,2	25,9	ss
45,2	43,0	28,9	32,3	s
40,0	38,9	37,0	38,7	f
38,0	39,0	40,1	38,6	s
35,3	34,7	44,3	45,2	s
31,0	30,7	51,0	51,5	ss
29,2	30,6	53,8	51,6	f
23,8	22,5	62,3	64,4	ss
18,5	18,4	70,6	70,8	ss
14,7	14,3	76,6	77,2	ss
09,8	10,2	84,3	83,6	ss
04,6	06,0	92,7	90,1	ss
01,0	02,2	98,4	96,5	s
2487,9	2488,3	4019,4	4018,7	ss
82,5	84,4	28,2	25,1	ss
78,4	76,5	34,9	38,0	ss
71,9	72,8	45,5	44,0	ss
69,2	68,8	49,9	50,5	s
60,9	61,9	63,5	63,3	ss
57,2	57,1	69,7	69,8	s
52,5	53,0	77,5	76,2	s
48,5	47,8	84,1	85,4	ss
40,8	40,1	97,0	98,2	ss
36,6	36,2	4104,0	4104,7	ss
31,3	32,4	13,0	11,1	ss
28,5	28,9	17,8	17,0	ss
25,3	25,4	23,2	23,4	ss
21,4	21,4	29,8	29,8	ss
17,5	17,6	36,5	36,3	s
12,4	13,9	45,2	42,7	ss
05,2	04,9	57,7	58,1	ss
2398,2	2397,7	60,8	71,0	ss
95,0?		75,4?		
70,8?		4218,0?		
59,3?		38,5?		
51,0?		53,5?		

Es bedeutet: ss sehr schwach, s schwach, f hervortretend, ff stark hervortretend, fff sehr stark hervortretend.

#### Gesetzmäßigkeit im Bau des Spektrums des Äthylbenzoldampfes.

Wenn man die photographischen Aufnahmen oberflächlich betrachtet, sieht man schon, daß eine gesetzmäßige Anordnung der Banden vorliegt. Wie bereits Grebe in einer früheren Arbeit dar-

auf hinwies, ist das Spektrum des Äthylbenzols um 7 Å.-E. gegen das des Toluols nach kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Die folgende Tabelle 3 zeigt diese Erscheinung. In der ersten Reihe stehen die Wellenlängen der Bandenköpfe des Toluols, wie sie von Cremer beobachtet und gemessen wurden. In der rechten Reihe sind die von mir gefundenen Werte von  $\lambda$  des Äthylbenzols angegeben. In der mittleren Rubrik finden sich die Differenzen zwischen den Wellenlängen des Toluols und den entsprechenden des Äthylbenzols. Sie betragen im Mittel 6,9 A.-E.

Tabelle 3.

Toluol (Cremer) $\lambda$	Diff.	Äthylbenzol (Weimer) $\lambda$	Toluol (Cremer) $\lambda$	Diff.	Äthylbenzol (Weimer) $\lambda$
2724,4	6,3	2718,1	2565,1	7,0	2558,1
19,0	6,8	12,2	59,8	4,5	55,3
12,8	6,2	06,6	54,1	5,8	48,3
07,2	7,1	00,1	50,1	4,9	45,2
04,7					40,0
2698,8					38,0
92,5	9,0	2683,5	40,6	5,3	35,3
86,5			38,8	7,8	31,0
85,1			36,3	7,1	29,2
83,5	6,8	76,7	29,1	5,3	23,8
80,1			24,2	5,7	18,5
78,5	6,9	71,6	22,0	7,3	14,7
75,8	7,2	68,6	16,6	6,8	09,8
73,7			11,2	6,6	04,6
71,5	7,1	64,4	07,5	6,5	01,0
67,2	6,4	59,8	04,9		
62,8			02,8		
59,5	6,9	52,6	2494,8	6,9	2487,9
55,0			90,5	8,0	82,5
51,1	7,9	43,2	88,7		
47,0	6,3	40,7	83,1	4,7	78,4
42,7	7,3	35,4			71,9
39,1	6,9	32,2	76,9	7,7	69,2
34,9	7,4	27,5	70,7		
30,3	8,4	21,9			60,9
23,7	7,3	16,4	64,3	7,1	57,2
19,3	7,4	11,9	62,1	9,6	52,5
14,9	7,0	07,9			48,5
12,1			48,9	8,1	40,8
06,7	5,7	01,0	44,4	7,8	36,6
02,7	5,2	2597,5			31,3
00,3	6,2	94,1			28,5
2595,5	7,3	88,2	32,8	7,5	25,3
89,5	8,2	81,3			21,4
84,9	6,1	78,8	24,0	6,5	17,5
79,5			19,9	7,5	12,4
77,9	7,3	70,6			05,2
72,1	5,9	66,2	07,4	9,2	2398,2
70,0					
67,3	6,6	60,7	2394,0		



Bei einigen Banden des Toluols fehlen die entsprechenden des Äthylbenzols. Dies liegt darin begründet, daß diese schwächeren Banden durch Überlagerung der benachbarten stärkeren so an Intensität verloren, daß sie nicht mehr wahrgenommen werden konnten. Dagegen treten auch einzelne Banden auf, die kein Analogon unter den von Cremer gemessenen Banden des Toluols haben und in der von Cremer aufgestellten Tabelle der Serien fehlen.

Die Köpfe der Banden  $\lambda = 2659, 2597, 2560$  und  $2529$  ließen sich deutlich als Köpfe von Hauptserien erkennen. Das ganze Spektrum läßt sich in 10 Serien zerlegen. In der Tabelle 4 findet sich die Aufstellung dieser 10 Serien. Diese sind nach Rot abgeschattiert; ihre Köpfe liegen nach kürzeren Wellen hin. Die Intensität der Serien nimmt sehr schnell ab; ebenfalls wird die Anzahl der Banden geringer, je weiter die Serie nach dem violetten Teile des Spektrums hin liegt. Alle gemessenen Banden ließen sich in diese Serien einordnen. In der Tabelle 4 sind die Schwingungszahlen auf halbe A.-E. abgerundet.

Betrachtet man die Gesetzmäßigkeit in dem Spektrum etwas genauer, so sieht man aus der Tabelle 4, daß die Differenzen  $d_1$  der Schwingungszahlen je zweier aufeinanderfolgender Banden einer Serie für alle Serien den nämlichen Wert haben. Das Intervall zwischen den Schwingungszahlen je zwei aufeinanderfolgender Banden ist also konstant, und zwar beträgt es in sämtlichen Serien im Mittel  $D_1 = 6,4$ . Bezeichnet man mit  $n_0$  die Schwingungszahl eines Serienkopfes, so läßt sich die ganze Serie in die Form

$$n = n_0 + p D$$

bringen, wo  $D = 6,4$  ist und  $p$  die Reihe der ganzen Zahlen von 0 an durchläuft. ( $p = 0, 1, 2 \dots$ )

Man bildet auch die ersten horizontalen Differenzen  $d$  ( $d$  der Tabelle 4) zwischen den entsprechenden Banden der einzelnen Serien. Es liegt auch hier eine Gesetzmäßigkeit vor. Diese Differenzen sind nämlich, in vertikaler Reihe genommen, konstant, während sie in horizontaler Richtung nach Violett hin gleichmäßig abnehmen. Nur bilden die Differenzen zwischen der ersten und zweiten Serie eine Ausnahme. Es findet sich also hier eine Bestätigung des dritten Deslandresschen Gesetzes, nach dem sich die Schwingungszahlen der Köpfe der Serien II—X durch die Formel

$$n_0 = A + B m + C m^2$$

$$(m = 1, 2 \dots 9)$$

Tabelle 4.

	I	d	II	d	III	d	IV	d	V	d	VI	d	VII	d	VIII	d	IX	d	X
$d_1$	375,5 6,5	91 6	385,5 6	54,5	390,5 8	49	3954 9,5	44,5	3998,5 6	36,5	4035 3	42,5	4077,5 8	35	4113 9	32	4145 8	25	4170 6
$d_1$	53 6	91,5 5	44,5 5	52,5	3897 7	47,5	44,5 7	48	92,5 8		—		69,5 6	33,5	04 7	33	37 7	—	—
$d_1$	47,5 7				90 6	47	37 8	47,5	84,5 6	43,5	28 8,5	35,5	63,5 7	33,5	4097 6	33	30 7	28,5	57,5 6,5
$d_1$	—		34,5 6		—		29 5	48	76,5 6	43	19,5		—		—		23 5		
$d_1$	—		28,5 6,5	49,5	78 4,5	46	24 5,5	47	70,5 8				50 4,5	34	84 7	34	18		
$d_1$	26,5 6	95,5	22 8	48,5	73,5 10		—		62,5 5,5										
$d_1$	—		14 8	49,5	63,5 8,5	50	13,5 4,5	—	—										
$d_1$	—		06 7	49	55	54	09	42	51 5										
$d_1$	—		37,0 4,5						—										
$d_1$	03,5 9	91	94,5 7,5						6 40										
$d_1$	369,45 7	92,5	87 4																
$d_1$	87,5 8,5	96	83 6																
$d_1$	79																		

ausdrücken lassen. Setzen wir nun diesen Wert für  $n_0$  in die obige Gleichung

$$n = n_0 + p D$$

ein, so ergibt sich:

$$n = A + B m + C m^2 + D p$$

$$\left( \begin{array}{l} m = 1, 2 \dots 9 \\ p = 0, 1, 2 \dots \end{array} \right)$$

Mit Ausnahme der Banden der Serie I erfüllen die Schwingungszahlen aller Banden des Spektrums von Äthylbenzol diese Gleichung. Sie gibt uns ein Mittel an die Hand, die wahren Werte der Schwingungszahlen aus den gemessenen Zahlen zu berechnen. Stellt man für jede Serie die Gleichung auf, so erhält man folgendes System:

Serie II.	$n p = A + B + C + D \cdot p$	$(p = 0, 1, 2 \dots 18)$
„ III.	$n p = A + 2 B + 4 C + D \cdot p$	$(p = 0, 1 \dots 7)$
„ IV.	$n p = A + 3 B + 9 C + D \cdot p$	$(p = 0, 1 \dots 7)$
„ V.	$n p = A + 4 B + 16 C + D \cdot p$	$(p = 0, 1 \dots 9)$
„ VI.	$n p = A + 5 B + 25 C + D \cdot p$	$(p = 0, 1 \dots 3)$
„ VII.	$n p = A + 6 B + 36 C + D \cdot p$	$(p = 0, 1 \dots 5)$
„ VIII.	$n p = A + 7 B + 49 C + D \cdot p$	$(p = 0, 1 \dots 4)$
„ IX.	$n p = A + 8 B + 64 C + D \cdot p$	$(p = 0, 1 \dots 5)$
„ X.	$n p = A + 9 B + 81 C + D \cdot p$	$(p = 0, 1, 2)$

Mit Hilfe der Methoden der kleinsten Quadrate läßt sich für die Konstanten  $A$ ,  $B$ ,  $C$  und  $D$  ein Mittelwert finden, indem man die gemessenen Werte  $n p$  in die Gleichungen einsetzt. Die so gewonnenen Werte sind:

$$\begin{aligned} A &= 3797,2707 \\ B &= 56,4275 \\ C &= -1,6554 \\ D &= -6,4264 \end{aligned}$$

Man setzt nun diese Näherungswerte für  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  in die obige Gleichung für  $n$  ein und erhält:

$$n = 3797,2707 + m 56,4275 - m^2 1,6554 - p \cdot 6,4264$$

$$\left( \begin{array}{l} m = 1, 2 \dots 9 \\ p = 0, 1, 2 \dots \end{array} \right)$$

Nach dieser Formel sind die wahren Werte der Schwingungszahlen  $n$  der Banden der II. bis X. Serie leicht zu bestimmen. In-

Tabelle 5.

II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X																														
3852,0 50,5	3903,5 05	3951,6 54	3996,5 98	4038,0 35	4076,2 77,5	4111,1 13	4142,7 45	4171,0 70																														
3845,6 44,5	3897,1 97	3945,2 44,5	3990,1 92,5	4031,6 —	4069,8 69,5	4104,7 04	4136,3 37	4164,6 —																														
3839,1 —	3890,6 90	3938,7 37	3983,6 84,5	4025,1 28	4063,3 63,5	4098,2 97	4129,8 30	4158,1 57,5																														
3832,7 34,5	3884,2 —	3932,3 29	3977,2 76,5	4018,7 19,5	4056,9 —	4091,8 —	4123,4 23																															
3826,3 28,5	3877,8 78	3925,9 24	3970,8 70,5		4050,5 50	4085,4 84	4117,0 18																															
3819,9 22	3871,4 73,5	3919,5 —	3964,4 62,5		4044,0 45,5																																	
3813,4 14	3864,9 63,5	3913,0 13,5	3957,9 —																																			
3807,0 06	3858,5 55	3906,6 09	3951,5 51																																			
3800,6 37,99			3945,1 —																																			
3794,1 94,5			3938,6 40																																			
3787,7 87																																						
3781,3 83																																						
3774,8 —																																						
3768,4 70																																						
3762,0 —																																						
3755,6 —																																						
3749,1 —																																						
3742,7 43,5																																						
3736,3 36																																						
<table><tr><td>Serie</td><td>II</td><td>III</td><td>IV</td><td>V</td><td>VI</td><td>VII</td><td>VIII</td><td>IX</td><td>X</td></tr><tr><td>1. Differenz</td><td>51,5</td><td>48,1</td><td>44,9</td><td>41,5</td><td>38,2</td><td>34,9</td><td>31,6</td><td>28,3</td><td></td></tr><tr><td>2. Differenz</td><td></td><td>3,4</td><td>3,2</td><td>3,4</td><td>3,3</td><td>3,3</td><td>3,3</td><td>3,3</td><td></td></tr></table>									Serie	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	1. Differenz	51,5	48,1	44,9	41,5	38,2	34,9	31,6	28,3		2. Differenz		3,4	3,2	3,4	3,3	3,3	3,3	3,3	
Serie	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X																													
1. Differenz	51,5	48,1	44,9	41,5	38,2	34,9	31,6	28,3																														
2. Differenz		3,4	3,2	3,4	3,3	3,3	3,3	3,3																														

dem man die mittlere Differenz  $d = 92,9$  zwischen den entsprechenden Banden der I. und II. Serie von den Schwingungszahlen der Banden der II. Serie subtrahierte, erhielt man der Reihe nach die entsprechenden Werte für die Schwingungszahlen der Bandenköpfe

in der Serie I. Diese Zahlen sind in den Tabellen 5 und 2 verzeichnet. Mittels der Berechnung ließen sich auch die Schwingungszahlen der Banden finden, die auf der photographischen Platte teils wegen ihrer Schwäche, teils aber auch aus dem Grunde, daß sie von benachbarten Banden überdeckt waren, nicht gemessen werden konnten. Zugleich sind in der Tabelle 5 auch die beobachteten Schwingungszahlen (kleinere Ziffern) unter den nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Werten angegeben. Man erkennt, daß die Unterschiede meistens nicht über 0—2 gehen und nur in einigen Fällen, wo es sich um unscharfe Banden handelt, 3—4 betragen. Unter der Tabelle 5 sind noch die Differenzen (I. Differenz) zwischen den entsprechenden Banden der einzelnen Serien angeführt. Bildet man zwischen diesen Werten wiederum die Differenzen (II. Differenz der Tabelle 5), so sieht man, daß diese konstant sind.

### Äthylbenzol in Lösungen.

Zunächst verwandte ich als Lösungsmittel Alkohol und untersuchte, ob die Konzentration der Lösung von Einfluß auf die Lage der Absorptionsbanden sei. Es wurden Lösungen zu  $\frac{1}{50}$  %,  $\frac{1}{2}$  %, 10 %, 20 % und 50 % benutzt. Für die  $\frac{1}{50}$  %- und  $\frac{1}{2}$  %-Lösungen war die Schichtdicke 1,5 mm bzw. 1 mm. Da mit steigender Konzentration die allgemeine Absorption sehr schnell zunahm, wurden bei den anderen Lösungen kapillare Schichten gewählt. Die Belichtungszeit mußte mit zunehmender Konzentration der Flüssigkeit von  $\frac{3}{4}$  auf 3 Stunden verlängert werden.

Eine Verbreiterung der Banden bei wachsender Konzentration ließ sich hier nicht wahrnehmen, wie dies bei den Banden des dampfförmigen Äthylbenzols der Fall war. Wohl konnte man, je höher der Prozentgehalt der Lösung wurde, eine Verschiebung der Bandenköpfe nach dem roten Teile des Spektrums hin konstatieren. Auch Mies und Grebe hatten diese Erscheinung bei den Lösungen von Benzol und Paraxylol beobachtet. Aus der Tabelle 6, in der die Wellenlängen der gefundenen Banden verzeichnet sind, läßt sich die Verschiebung ablesen; sie beträgt im Mittel 3,5 A.-E., wenn man von der Konzentration von  $\frac{1}{50}$  % bis 50 % aufsteigt. Bei den 50 %-Lösungen war trotz der Anwendung einer kapillaren Schicht die kontinuierliche Absorption schon so gewachsen, daß die schwachen Banden nicht mehr gemessen werden konnten. Als

ich reines Äthylbenzol als absorbierendes Mittel nahm, zeigte die photographische Platte alles Licht von 272 an nach Violett hin absorbiert.

Eine Untersuchung einer 20%-Lösung des Äthylbenzols in Schwefelkohlenstoff ergab, daß sämtliche Banden, die bei der gleichprozentigen Alkohollösung auftraten, auch in diesem Lösungsmittel an derselben Stelle des Spektrums sichtbar waren.

Tabelle 6.

1/50 %	1/2 %	10 %	20 %	50 %
2673,5	2674,6	2675,0	2676,2	2676,0
37,5	38,8	39,0	39,9	41,0
05,0	07,0	07,0	07,7	09,5
	2591,0	2592,0		
	76,0		2577,0	
	45,0	46,5	47,0	
	28,0	29,0	30,0	
	2471,0	2473,0	2474,3	
	14,8	15,5	16,5	2417,0

Vergleicht man das Spektrum der Lösung mit dem des Dampfes, so fällt zunächst auf, daß die zahlreichen schmalen Banden verschwunden und durch breite Banden ersetzt worden sind, deren Anzahl gering ist. Im allgemeinen scheinen auf den ersten Blick beide Spektren ähnlich zu sein, indem mehrere von den zehn Serien des Dampfes zu breiten Bändern zusammengefloßen sind. Eine genauere Betrachtung zeigt doch wesentliche Unterschiede. Es findet sich, daß die Lösungsbanden um etwa 12—16 Å.-E. nach längeren Wellenlängen verschoben sind. Der Kante der ersten Serie im Dampfspektrum  $\lambda$  2659,8 entspricht in der Lösung die Kante des ersten Bandes  $\lambda$  2674,6, der Kante der dritten Serie 2560,7 die Kante 2576,0; die Kanten der vierten  $\lambda$  = 2529,2 und zehnten Serie  $\lambda$  = 2398,2 haben ein Analogon im Lösungsspektrum in den Kanten  $\lambda$  2545,0 und  $\lambda$  2414,8 (vgl. Tabelle 7). Es ergibt sich, daß nicht allen Kanten des Lösungsspektrums Kanten des Dampfspektrums entsprechen. So liegt die zweite Kante der Lösung bei  $\lambda$  2638,8. Im Dampfe findet sich bei 2621,9 eine sehr starke Bande, die keine Kante des Dampfspektrums ist, und deren Stärke nicht durch die Struktur des Dampfspektrums erklärt werden kann. Ebenso zeigen die dritte, vierte und achte Kante des Lösungsspektrums bei  $\lambda$  2607,0, 2591,0 und 2528,0 die Verschiebung

um 12—16 Å.-E. gegen die abnorm starken Banden des Dampfspektrums.

Etwas Ähnliches ergibt sich auch beim Vergleiche des Dampf- und Lösungsspektrums des Toluols. Nach den Untersuchungen von Cremer liegen die Banden der Lösungen bei  $\lambda = 2680,0$ ; 2644,9; 2613,4; 2597,8; 2582,3; 2564,7; 2550,1; 2535,0; 2517,3; 2475,8; 2420,5. Die entsprechenden Banden des Dampfes sind:  $\lambda$  2667,2; 2630,2; 2600,3; 2584,9; 2567,3; 2550,1; 2536,3; 2522,0; 2502,8; 2464,3; 2407,4.

Auch hier läßt sich eine Verschiebung der Lösungsbanden um 12—15 Å.-E. gegen die Dampfbanden nach längeren Wellenlängen hin feststellen.

Von diesen Dampfbanden sind aber nur  $\lambda$  2667,2; 2567,3; 2536,3; 2407,4 Kanten der ersten, dritten, vierten und zehnten Serie, während die anderen stärkere Banden innerhalb der Serien sind.

Man erkennt also, daß auch beim Toluol nicht allen Kanten im Lösungsspektrum Kanten im Dampfspektrum entsprechen.

Es sieht demnach bei beiden Substanzen Toluol und Äthylbenzol so aus, als ob das Spektrum der Lösung von dem des Dampfes wesentlich verschieden sei, aber doch im Zusammenhange stehe. Es scheint das Spektrum des Dampfes nicht ganz rein, sondern Reste des Flüssigkeitsspektrums in ihm enthalten zu sein. Dabei existiert aber eine solche Verschiebung von 12—16 Å.-E. nicht nur für die beiden Spektren gemeinsamen Kanten, sondern auch für die Reste der Flüssigkeitsbanden im Dampf.

Tabelle 7.

Lösung	$n = 1738,9$	$n = 3789,6$	$n = 3835,8$	$n = 3859,5$	$n = 3882,0$	$n = 3929,3$	$n = 3955,7$	$n = 4046,9$	$n = 4141,1$
$\frac{1}{\lambda}, \%$	2674,6	2638,8	2607,0	2591,0	2576,0	2545,0	2528,0	2471,0	2414,8
Dampf	2659,8	2621,9	2594,6	2578,8	2560,7	2529,2	2514,7	2457,2	2398,2
Differenz	14,8	16,9	12,4	12,2	15,3	15,8	13,3	13,8	16,6

Auch die Banden der Lösungen scheinen gesetzmäßig gelagert zu sein. Sie lassen sich in eine Reihe ordnen, in der die Differenz zwischen den Schwingungszahlen eine Konstante oder ein Vielfaches dieser Konstanten beträgt. Dieses ist aus der folgenden Tabelle 8 ersichtlich.

Tabelle 8.

$n$ ( $\frac{1}{2}$ %)	Differenz
3738,9	
3789,6	$50,7 = 25,3 + 25,4$
3835,8	$46,2 = 23,1 + 23,1$
3859,5	23,7
3882,0	22,5
3929,3	$47,3 = 23,3 + 24$
3955,7	26,4
4046,9	$87,2 = 22 + 22 + 22 + 21,2$
4141,1	$94,2 = 23 + 23 + 24 + 24,2$

Es sei an dieser Stelle noch eine graphische Darstellung des Dampfspektrums eingefügt, welche uns ein anschauliches Bild von dem gesetzmäßigen Bau des Spektrums geben soll. In der Figur sind auf der Ordinatenachse die Intensitäten abgetragen, während auf der Abzisse die berechneten Werte für die Schwingungszahlen angegeben sind. Darunter befindet sich auch eine graphische Darstellung des Lösungsspektrums.

#### Frühere Untersuchungen.

Zum Vergleiche seien in der Tabelle 9 die bisherigen Messungen der Absorptionsbanden von Äthylbenzol wiedergegeben. Sie enthält außer den von mir gemessenen Wellenlängen die Zahlen, welche Pauer, Hartley und Grebe gefunden haben. Wie aus der Tabelle zu erkennen ist, haben wir eine gute Übereinstimmung der von mir gemessenen Zahlenwerte mit den Werten der von Pauer, Hartley und Grebe angestellten Messungen.

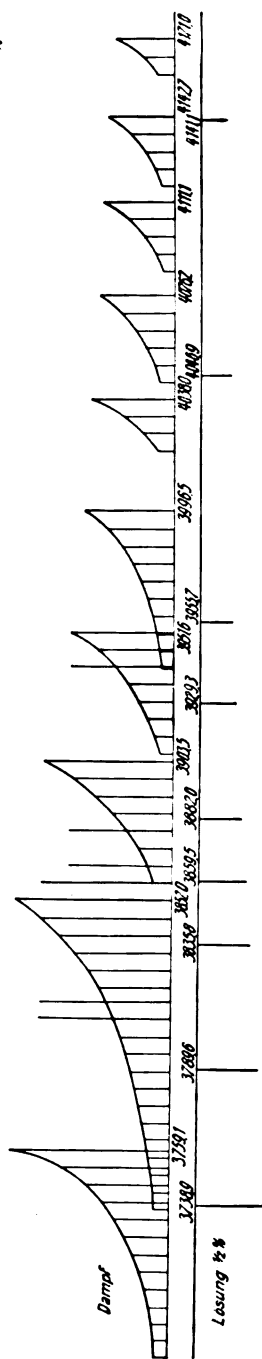




Tabelle 9.

Hartley	Paur	Grebe	Weimer
2713—16			2718,1
06—10			12,2
			06,6
			00,1
			2683,5
2677—81			76,7
72—73			71,6
67—70			68,6
	2665	2663	64,4
		58	59,8
		51	52,6
43—57			43,2
39—41			40,7
35—37	2635		35,4
32—33		33	32,2
28—31	2626	26	27,5
		21	21,9
			16,4
			11,9
07—09			07,9
01—03			01,0
		2597	2597,1
2594—97	259	94	94,4
86—93		87	88,2
82—84			81,3
			78,8
		72	70,6
63—71			66,2
			60,7
		59	58,1
			55,3
2551—56			48,3
43—45			45,2
			40,0
38—40		38	38,0
			35,3
32—35		33	31,0
		27	29,2
			23,8
			18,5
			14,7
			09,8
			04,6
			01,0
		2486	2487,9
2480			82,5
			78,4
73—76			71,9
		69	69,2
			60,9
			57,2
			52,5
			48,5
			40,8
			36,6

Tabelle 9 (Fortsetzung).

Hartley	Pauer	Grebe	Weimer
			2431,3
			28,5
			25,3
2422			21,4
18—20			17,5
		2414	12,4
			05,2
			2398,2
2379 ?		2370	95,0 ?
		61	70,8 ?
			59,3 ?
			51,0 ?

**Zusammenfassung.**

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen seien zum Schlusse in zusammenfassender Weise angegeben.

1. Der Dampf des Äthylbenzols zeigt als Absorption im Ultravioletten (273—235) ein Bandenspektrum, dessen einzelne Banden nicht aufgelöst sind. Auch tritt bei den Lösungen von Äthylbenzol ein Bandenspektrum auf. Die Kanten der Banden sind nach Violett gelagert, während sich nach Rot hin eine Abschattierung zeigt.

2. Mit der Zunahme der Temperatur ist bei konstanter Schichtdicke eine Verbreiterung der Banden nach längeren Wellen verbunden. Ebenso wird die kontinuierliche Absorption in diesem Falle besonders in der Mitte des Absorptionsgebietes immer stärker.

3. Eine Änderung der Temperatur oder Schichtdicke führt keine Lageänderung der Bandenköpfe des absorbierenden Äthylbenzoldampfes herbei. Ihre Lage ist also unabhängig von der Temperatur und Schichtdicke.

4. Dagegen findet mit wachsender Konzentration im Spektrum der Lösung eine Verschiebung der Banden um etwa 3,5 Å.-E. nach Rot statt. Eine Abhängigkeit von der Schichtdicke ließ sich nicht erkennen.

5. Das Spektrum des Äthylbenzols ist das nämliche wie das des Toluols, nur ist es um etwa 7 Å.-E. gegen das des Toluols nach kürzeren Wellen verschoben. Das geht klar aus den be-

rechneten Werten der Konstanten im 3. Deslandresschen Gesetze:

$$n = A + mB + m^2C + p \cdot D$$

deutlich hervor. Cremer fand für das Toluol die Konstanten:

Toluol	Äthylbenzol
$A = 3786,859$	$3797,270715$
$B = 57,047$	$56,427467$
$C = -1,790$	$-1,655411$
$D = -6,3933$	$-6,426445$

Links stehen die von Cremer gefundenen Werte, rechts die von mir berechneten Zahlen. Man erkennt, daß sich nur das konstante Glied  $A$  unterscheidet, während die anderen Koeffizienten  $B$ ,  $C$ ,  $D$  die gleichen geblieben sind. Die Ersetzung von  $\text{CH}_3$  (Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) durch  $\text{C}_2\text{H}_5$  (Äthylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ ) verschiebt also nur das Spektrum als Ganzes.

6. Das Spektrum des Äthylbenzols setzt sich aus 10 Serien von Banden zusammen. Die Serien sind nach Rot abgeschattiert. Für jede Serie gilt die Formel:

$$\begin{aligned} n_{ip} &= n_{oi} + pD \\ \left( \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots, 10 \\ p = 0, 1, \dots \end{array} \right) \end{aligned}$$

$n_{oi}$  sind die Schwingungszahlen der Köpfe der Serien. Mit  $D = -6,426$  ist die konstante Differenz zwischen den Schwingungszahlen je zweier aufeinanderfolgender Banden bezeichnet.

7. Die Serien II—X sind nach dem 3. Deslandresschen Gesetze aufgebaut. Es besteht also für die Serienköpfe folgende Gleichung:

$$n_{oi} = A + mB + m^2C.$$

$A$ ,  $B$ ,  $C$  sind bestimmte Konstanten und haben die Werte

$$A = 3797,2707$$

$$B = 56,4275$$

$$C = -1,6554$$

Jeder Bandenkopf der II.—X. Serie läßt sich demnach durch die Formel ausdrücken:

$$\begin{aligned} n_{ip} &= 3797,2707 + m \cdot 56,4275 - m^2 \cdot 1,6554 - p \cdot 6,4264 \\ \left( \begin{array}{l} m = 1, 2, \dots, 9 \\ p = 0, 1, 2, \dots \\ i = 2, 3, \dots, 10 \end{array} \right) \end{aligned}$$

8. Bei den Lösungen fließen die einzelnen Banden des Dampfes zu Bändern zusammen. Die Banden lassen sich in eine Serie ordnen, in der die Differenz zwischen den einzelnen Banden eine Konstante ist oder ein Vielfaches dieser Größe beträgt.

Zum Schlusse der Arbeit sei allen meinen verehrten akademischen Lehrern herzlichst gedankt. Besonders spreche ich Herrn Geheimrat Prof. Dr. Kayser meinen Dank aus für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit und für das stets rege und fördernde Interesse, das er mir bei ihrer Ausführung zeigte.

---

### Literatur.

- 1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie.
- 2) L. Grebe, Über Absorption der Dämpfe des Benzols und einiger seiner Derivate. *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **III.** 376 ff. 1905.
- 3) L. Grebe, Über die ultraviolette Absorption des Benzols. *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **IX.** H. 4, 130 ff. 1910.
- 4) J. Pauer, Absorption ultravioletter Strahlen durch Dämpfe und Flüssigkeiten. *Wied. Ann.* **61.** 363 ff.
- 5) W. N. Hartley, The Absorption Spectra of the Vapours of Benzene and its Homologues, at Different Temperatures and Pressures, and of Solutions of Benzene. *Phil. Trans. A.* **208.** 475—528. 1908.
- 6) Fr. Cremer, Das Absorptionsspektrum des Toluols im Ultravioletten. *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **X.** H. 11. 349—367.
- 7) W. Mies, Das Absorptionsspektrum des Paraxylols im Ultravioletten. Diss. Bonn 1909.
- 8) H. Koch, Absorption des Anilins im Ultravioletten. Diss. Bonn 1911.

## Über Messungen im Magnesiumspektrum nach internationalen Normalen.

Von

Andreas Nacken.

### Einleitung.

Da bisher den Messungen der Spektren verschiedene Normalen zugrunde lagen, so war ein Vergleichen der Messungen verschiedener Autoren für dasselbe Spektrum mit großen Schwierigkeiten verbunden und von nur geringem Werte. Diesem Übelstande wurde abgeholfen durch den 1910 in Pasadena, Cal., tagenden Kongreß der „International Union for cooperation in solar research“, der beschloß, daß in Zukunft bei allen Messungen als endgültige Normalen die Mittelwerte der von Fabry und Buisson, Eversheim und Pfund bestimmten Wellenlängen benutzt werden sollten.

Seit dieser Zeit sind nun schon die Messungen der Spektren vieler Elemente und Verbindungen nach diesen Normalen veröffentlicht worden, und meine Aufgabe ist es, die Messungen der Magnesiumlinien, sowohl des Bogens als auch des Funkens, nach internationalen Normalen zu geben.

Bezüglich der Literatur verweise ich auf H. Kayzers „Handbuch der Spektroskopie“, Bd. V, S. 698—703. Von den Werken, die bisher noch erschienen sind, mögen erwähnt werden:

F. Paschen, Über die Seriensysteme in den Spektren von Zink, Cadmium und Quecksilber. *Ann. d. Phys.* (4) **30**. 746—754. 1909.

P. Bonifacius Huber, Einfluß der Selbstinduktion auf die Spektren von Metallen und besonders von Legierungen. *Dissert.* Freiburg (Schweiz) 1909.

G. A. Hemsalech, Sur les durées relatives des raies du calcium dans l'étincelle de self-induction. *C. R.* **151**. 220. 1910.

G. A. Hemsalech, Sur les durées relatives des raies spectrales du magnésium dans l'étincelle électrique. *C. R.* **151**. 668. 1910.

T. Royds, The constitution of the electric spark. *Trans. Roy. Soc. A.* **208**. 333—347. 1908.

T. Royds, Further experiments on the constitution of the electric spark. *Phil. Mag.* (6) **19**. 285—290. 1910.

A. Dufour, Sur les comparaisons des écarts des doublets magnétiques observés parallèlement ou perpendiculairement au champ magnétique. *J. d. phys.* (5) **1**. 189 bis 194. 1911.

J. Meunier, Sur les spectres de combustion des hydrocarbures et de différents métaux. *C. R.* **152**. 1760—1762. 1911.

J. Barnes, The spectra of aluminium, copper and magnesium in the arc under reduced pressure. *Astrophys. J.* **34**, 159—163. 1911.

P. Oellers, Beschaffenheit und Verteilung der Emission im Bogenspektrum verschiedener Metalle. *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **10**, 374. 1912.

Ch. Wali-Mohammad, Untersuchungen über Struktur und magnetische Zerlegung feiner Spektrallinien im Vakuumlichtbogen. *Diss. Göttingen* 1912.

Th. Lyman, Spark-spectra of the alkali earth in the Schumann region. *Astrophys. J.* **35**, 341. 1912.

O'Connor, On the spectrum of the magnesium high-frequency arc. *Phil. Mag.* (6) **23**, 94. 1912.

### Eigene Untersuchungen.

Zu meinen Bogenaufnahmen verwandte ich Magnesiumstaub, mit dem ich einen möglichst tief und weit ausgebohrten Kohlenstab von 14 mm Durchmesser anfüllte, um ihn alsdann als positive Elektrode in eine Bogenlampe zu spannen. Die Konstruktion der Bogenlampe gestattete die Elektroden einander beliebig zu nähern, sowie dieselben nach rechts und links, nach unten und oben zu verstellen. Als Stromquelle für die Bogenaufnahmen diente der städtische Strom von 220 Volt Spannung und 6—8 Amp. Intensität.

Für die Funkenaufnahmen benutzte ich Magnesiumdraht, den ich zu kleinen Stäbchen drillte. Für diese Aufnahmen entnahm ich den Strom einer Wechselstrommaschine. Mit Hilfe eines starken Resonanzinduktors wurde der Strom, dessen Spannung ursprünglich etwa 160 Volt betrug, auf etwa 30000 Volt transformiert. Die Sekundärspule sandte ihn durch eine Batterie von sechs Leidener Flaschen, die wiederum mit einer Sicherheitsfunkenstrecke verbunden war, zu den Elektroden im Regulator. Die durchschnittliche Stromstärke des Primärstromes betrug 7—8 Amp. Die Elektroden waren im allgemeinen  $\frac{1}{2}$ —1 cm voneinander entfernt.

Alle Aufnahmen wurden an einem großen Rowlandschen Konkavgitter hergestellt, das 20000 Linien pro inch (1 inch = 2,54 cm) besitzt, und dessen Krümmungsradius 6,34 m beträgt. Die Gitteraufstellung entspricht im Prinzip der von Kayser, *Spektroskopie*, Bd. I, angegebenen. Auf der Peripherie eines Kreises, dessen Durchmesser gleich dem Krümmungsradius des Gitters ist, sind Gitter und Kassette diametral gegenüber vollkommen parallel zueinander aufgestellt. Längs der Peripherie läßt sich der auf Schienen rollende Spalt verschieben. Die gröbere Justierung geschah mit dem Auge, die genaue Einstellung durch Photographieren.

Das Licht wurde mittels einer Quarz- oder Glaslinse, je nachdem welche Stelle im Spektrum photographiert werden sollte, auf den Spalt geworfen. Die Linse stand in der Mitte zwischen Spalt und Lichtquelle, deren Entfernung voneinander gleich der doppelten Brennweite der Linse war. So kam das scharfe Bild des Bogens bzw. Funkens auf den Spalt zu liegen. Für die Aufnahmen verwandte ich Platten der Kölner Firma Westendorp & Wehner, zum Teil auch Dr. Schleußners Gelatineemulsionsplatten und orthochromatische Platten. Zwar können die erstgenannten Platten den Schleußnerplatten in bezug auf Empfindlichkeit gleichgestellt werden, haben diesen gegenüber jedoch den Nachteil, daß sie ein größeres Korn haben, was bei den Messungen, wenigstens anfangs, eventuell störend wirken kann. Für den roten Teil des Spektrums wurden eigens Platten präpariert. Das Rezept für die Sensibilisierung stellte mir Herr Dr. Burns zur Verfügung, wofür ich diesem Herrn auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche. Die Platten wurden 5 Minuten lang in einer Mischung von 125 ccm destilliertem Wasser, 90—95 ccm Alkohol, 2,1 ccm Pinaverdol (diese Lösung betrug 1 : 2000), 3 ccm Dicyanin, 2,7 ccm Pinacyanol und 8 ccm Ammoniak gebadet, hierauf 1 Minute in Alkohol gelegt und dann zum Trocknen aufgestellt. Was die Empfindlichkeit der auf diese Weise präparierten Platten anbetrifft, so soll sie bei weitem die der rotempfindlichen Platten der englischen Firma Wratten & Wainright übertreffen. In derselben Weise präparierte ich grünempfindliche Platten, nur daß ich an Stelle von Dicyanin 2,1 ccm Homokollösung in die Mischung brachte. Auch diese Platten waren sehr empfindlich.

Von  $\lambda$  5763 bis  $\lambda$  2562 wurde das Spektrum in II. Ordnung photographiert, der Rest in I. Ordnung. Zum Vergleich wurde vor oder gleich nach der Aufnahme das Eisenspektrum II. bzw. I. Ordnung auf die halbabgeblendete Platte entworfen.

Bogen- und Funkenaufnahmen wurden an derselben Stelle gemacht. An jeder Stelle des Spektrums wurden sowohl vom Bogen wie vom Funken mindestens zwei Aufnahmen gemacht, und zwar eine mit längerer und eine mit kürzerer Belichtungszeit. Dieses Vorgehen bezweckte einerseits das Auffinden der schwachen Linien, andererseits sollte ein zu starkes Auftreten der starken Linien verhindert werden. Die einzelnen Stellungen, an denen Aufnahmen hergestellt wurden, wurden so gewählt, daß die aufeinanderfolgenden Platten sich bis zur Hälfte überdeckten. Hierdurch war eine Möglichkeit gegeben, die Platten auf ihren Wert zu prüfen.

Die Expositionszeit schwankte für den Bogen zwischen 15 Minuten und 4 Stunden, für den Funken zwischen 15 Minuten und 6 Stunden.

Das Ausmessen der Platten geschah mittels einer nach Angaben von Prof. Kayser von Wolz in Bonn angefertigten Teilmaschine, die in Kayzers Handbuch der Spektroskopie, Bd. I, ausführlich beschrieben wird. Die Höhe des Schraubenganges beträgt 0,33 mm. Der Druckapparat ermöglichte eine auf Hundertstel einer Schraubenumdrehung genaue Ablesung, die Tausendstel wurden geschätzt. Das etwa zehnfach vergrößernde Mikroskop besitzt ein Fadenkreuz und mehrere parallele Fäden. Von diesen benutzte ich durchweg das Fadenkreuz, einige Male auch ein Fadenpaar. Eisen und Magnesiumlinien wurden, wo es eben anging, in gleicher Höhe gemessen. Jede Linie passierte viermal das Fadenkreuz. Durch Vorwärts- und Rückwärtsdrehen der Schraube um etwa 30 bis 40 Umdrehungen wurde der tote Gang und durch Drehen um  $180^\circ$  nach der zweiten Messung und neues Einstellen des Fadenkreuzes die periodischen Fehler der Schraube eliminiert. Bei den umgekehrten Linien stellte ich das Fadenkreuz auf die Mitte des hellen Teiles der Linie, bei den übrigen Linien so genau als eben möglich auf den Kern der Schwärzung ein.

Von  $\lambda 6494$  bis  $\lambda 4282$  benutzte ich die internationalen Normalen, unterhalb 4282 die Normalen von Buisson und Fabry.

### **Aussehen der Linien.**

Was die Magnesiumlinien im Bogenspektrum anbelangt, so sind die stärkeren Linien, wie schon Nutting und Janicky nachwiesen, abgesehen von einigen wenigen, sehr scharf und einfach oder umgekehrt und ließen infolgedessen eine genaue Messung zu. Mehrere schwächere Linien jedoch, unterhalb 2765 alle Linien, waren teils abgeschattiert, teils so schwach, daß sie unter dem Mikroskop nicht sichtbar waren. Letztere Linien mußte ich unter der Lupe anpunktieren. In der Tabelle sind sie durch ein \* gekennzeichnet. Wiederum andere Linien waren nur auf dem Teile der Platte aufzufinden, der das Eisenspektrum nicht enthielt. Infolgedessen war das Fadenkreuz zum Messen nicht geeignet, und ich benutzte daher ein Fadenpaar des Mikroskopes, welches ich den Normalen und Magnesiumlinien möglichst parallel einstellte. Unter



solchen Bedingungen war natürlich ein genaueres Messen auf Tausendstel einer Angströmeinheit geradezu unmöglich. In der Tabelle sind diese Linien auf Hundertstel der obenerwähnten Einheit angeführt.

Die Linien des Funkenspektrums waren mit Ausnahme der starken und umgekehrten ultravioletten Linien fast alle unscharf und abgeschattiert, so daß ein genaues Messen auf Tausendstel einer Angströmeinheit mit großen Schwierigkeiten verbunden, ja fast gänzlich unmöglich war. Einige Male, wo es eben anging, versuchte ich die Linien an ihren Spitzen zu messen, wobei ich denn auch einigermaßen Übereinstimmung mit den für die entsprechenden Bogenlinien gefundenen Werte erzielte. Auch im Funkenspektrum mußte ich mehrere Linien unter der Lupe anpunktieren, da sie unter dem Mikroskop nicht sichtbar waren, sei es nun, daß ihre Intensität zu gering war, oder daß sie durch den Schatten einer in der Nähe liegenden starken Linie verschleiert wurden. Auch diese Linien sind in der Tabelle für Funkenlinien durch einen \* kenntlich gemacht.

In den folgenden Tabellen der Spektrallinien sind die Intensitäten in den Zahlen 1—10 angegeben. Diese Angaben erheben jedoch keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, da die Intensitätsbeurteilung rein subjektiv ist. Die Angaben für das Aussehen der Linien sind in den von H. Kayser gebrauchten Abkürzungen gemacht und haben folgende Bedeutung: u = unscharf, U = sehr unscharf, R = umgekehrt, r = nach Rot verbreitert, v = nach Violett verbreitert. W bezeichnet solche Linien, die als breiter Wisch zu sehen sind.

Meinen Bogenmessungen füge ich zum Vergleich bei die Messungen von Kayser und Runge, von Rowland (Messungen in Sonne und Bogen) und die von Exner und Haschek.

Exner und Hascheks Angaben sind den 1911 erschienenen Tabellen für Bogenspektren entnommen. Die in dieser Tabelle den einzelnen Linien beigegeführten Abkürzungen bedeuten: d = doppelt, r = nach Rot abgeschattiert, v = nach Violett abgeschattiert, br = breit, u = umgekehrt, + = unscharf.

Die übrigen Vergleichstabellen entlehnte ich Kayzers Handbuch der Spektroskopie, Bd. V.

Tabelle I. Bogenlinien.

Kayser u. Runge		Rowland		Exner und Haschek	Nacken
		Sonne	Bogen		
5711,56	2	5711,313		5711,38 2+r	5711,127 1
5528,75	6	5528,641		5528,70 10+r	5528,466 5
5183,84	10R	5183,791		5183,78 100	5183,600 10R
72,87	10R	72,866		72,87 50	72,673 10R
67,55	8R	67,488		67,50 50	67,303 8R
4730,42	1u			4730,40 1	4730,08 1u
03,33	8r	4703,177		03,40 20+r	03,069 8
4571,33	4	4571,275		4571,31 5	4571,114 3
4352,18	8r	4352,083		4352,35 1	4351,940 6r
4167,81	1u			4167,8 5+br, r	4167,65 1U
4058,45	2U			4059,15 2+br, v	4057,81 1u
3987,08	2U				3986,81 2U
3838,44	10R	3838,435		3838,45 100	3838,283 10R
32,46	10R	32,450		32,49 50	32,306 10R
29,51	10R	29,501		29,51 30	29,364 8R
3336,83	10R	3336,820		3336,83 10	3336,688 10
32,28	8U	32,326		32,31 8	32,163 10
30,08	8u	30,044		30,09 5	29,934 8
3097,06	10R	3097,008 5		3097,08 30u	3096,914 10
93,14	8R	93,089 1		93,14 20u	93,011 8
91,18	8R	91,117 4		91,20 15u	91,093 8
				74,20 2	74,11 * 1
2942,21	8u			2942,22 3+r	2942,016 6
38,67	6u			38,70 3+r	38,487 5
36,99	4u			37,00 3+r	36,754 4
36,61	4			36,37 3	36,516 4
28,74	4			28,9 2+	28,636 3
15,57	4			15,62 10	15,471 2
2852,22	10R		2852,239	2852,25 500u	2852,128 10R
48,53	4U			48,7 3+br	48,38 5u
46,91	4U			47,1 2+br	46,75 4u
				17,2 1+br	17,1 * 1U
				15,8 1+br	15,9 * 1U
				12,0 1+	11,79 1u
				11,2 1+	11,06 1u
				09,9 2+	09,77 1u
02,80	10R			02,82 100u	02,718 10R
2798,07	4			2798,10 2	2798,016 5
95,63	10R			95,64 200u	95,545 10R
				95,01 2u	
90,88	4			90,97 5	90,801 4
83,08	8R		2783,077	83,08 20u	82,989 6R
81,53	8R		81,521	81,51 20u	81,431 6R
79,94	10R		79,935	79,95 30u	79,853 8R
78,36	8R		78,381	78,40 20u	78,289 6R
76,80	8R		76,798	76,82 20u	76,704 6R
68,57	4r			68,6 1+br	68,367 2u
65,47	4r			65,5 1+br	65,246 1u
36,84	2U			36,8 1+br	36,60 4r, U
33,80	2U			33,7 1+br	33,55 4r, U
32,8	2U				32,07 2u

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Kayser u. Runge	Rowland		Exner und Haschek	Nacken
	Sonne	Bogen		
2698,44    2u			2698,5    1 + br	2698,16    1u
95,53    2u				95,21*    1u
93,97    2u				93,75*    1u
72,90    1u			2673    2 + br	72,56    2U
69,84    1U				69,65    2U
68,26    1U				68,20    1U
49,30    1U				49,08*    1U
46,61    1U				46,24*    1U
45,22    1U				45,09*    1U
33,13    1U				33,04*    1U
30,52    1U				30,12*    1U
(05,4)				

Ein zweifacher Versuch, die für das Funkenspektrum charakteristische Linie  $\lambda = 4481$  auch im Bogen zu erhalten, war ohne Erfolg. Bei diesen Aufnahmen wandte ich nach der Methode von Hartmann<sup>91)</sup> hohe Spannung und geringe Intensität an. Die Spannung betrug 220 Volt. Die Stromstärke (ungefähr  $\frac{1}{2}$  Ampere) war so gering, daß der Bogen beim Entfernen der Elektroden voneinander sofort erlosch. Die Belichtungszeit bestand also nur in Anzünden des Bogens. Trotz mehrstündiger Belichtung konnte ich die Linie nicht erhalten, wohl zeigte die Platte mehrere Kohlenlinien.

An Verunreinigungen fand ich: Cu, Si, Ca, Al, Pb, Sn, Sr, Na, Ba, Li. Genau gemessene Linien der Verunreinigungen:

2833,067 Pb	3944,030 Al
2839,987 Sn	3961,537 Al
2881,588 Si	3968,471 Ca
3082,163 Al	4077,714 Sr
3092,725 Al	4318,645 Ca
3933,675 Ca	4554,029 Ba

In der folgenden Tabelle für Funkenlinien füge ich meinen Wellenlängenmessungen die Messungen von Exner und Haschek, Eder, Hartley und Adeney, Fowler und Payn zum Vergleich bei. Die Werte von Exner und Haschek sind der 1912 erschienenen Tabelle für Funkenspektren entnommen. Die den Werten von Exner und Haschek beigefügten Abkürzungen bedeuten: + = unscharf, d = doppelt, u = umgekehrt, br = breit, r = verwaschen nach Rot, v = verwaschen nach Violett.

Bezüglich der übrigen Vergleichstabellen verweise ich auf Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. V.

Tabelle 2. Funkenlinien.

Exner u. Haschek	Eder	Hartley u. Adeney	Fowler u. Payn	Fowler	Nacken
5711,35 1+r	5711,5 4				5711,132 1u
5528,72 5r	5528,74 4				5528,475 5r
5183,79 100+r	5183,79 10				5183,689 10R, r
72,87 30+r	72,87 9				72,757 8R, r
67,52 20+r	67,49 8				67,39 6r
5012,1 1+br					
4860,4 1+br					
56,9 1+br					
4730,4 1+br					
03,3 5+br, r	4703,29 3				4703,07 5u
4696,45 1+br					
73,9 1+br					
26,2 1+br					
4584,0 1+br					4584,29* 1u
71,29 2					71,129 3
4481,3 50+br	4481,34 10u	4480,1		4511,4	4481 10u
			4434 29		
4393,5 2+br			4391		
80,49 1+			4385		4380,41* 1u
52,3 2+br, r	4352,2 2u				51,94 4u, r
4167,7 1+br				4251	4167,69* 1u
				4106,8	
3848,3 1+br	3898,20 1u			4018,3	3898,29 2u
95,88 5+	95,82 3u	3896,0			95,69 4u
	93,34 1u				93,43 2u
92,20 3+	92,11 2u	92,0			92,14 2u
90,50 2+	90,33 1u	90,33			90,33 2u
			3879 60		
54,5 2+br	54,27	55,5			54,37 2u
50,2 1+br					50,02* 1u
49,3 1+br	3849,02	49,5			49,23* 1u
	48,02				48,05* 1u
38,43 500u	38,42 10R	37,1			38,299 10R
32,44 300u	32,46 9R	32,1			32,310 10R
29,50 200u	29,47 8R	29,2			29,369 8R
		3765,3			
3336,90 8r	3336,89 8	3336,3			3336,695 6r
32,42 5r	32,38 5	31,8			32,174 6r
30,20 3	30,15 3	29,1			29,953 4r
	3139,6 1u	3139,3			3106 1U, W
	35,1 1u	34,3			
3106,5 2+br	07,14 2	07,0			
3097,2 2+br	3097,11 2	3096,2			3096,95 5U
93,25 2+br	93,17 2	91,9			93,07 5U
91,25 1+br	91,24 1	89,9			91,087 3u
74,1 2+br	74,11 2	71,6			74,11 4r
	50,75 1				
47,17 1+	3046,80 1	46,0			47,06* 1U
	2943,87 1				
2942,18 1+r		2941,6			2942 015 3r

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Exner u. Haschek		Eder	Hartley u. Adeney	Fowler u. Payn	Fowler	Nacken	
2936,80	200 +	2936,81	10 u	2935,8		2936,517	8 R
28,93	200 +	28,89	10 R	28,1		28,67	8 U
15,60	10	15,58	6	13,8		15,469	5
				2884,3			
2852,20	100 u	2852,29	7 R	51,2		2852,128	10 R
		48,44	2	47,9		48,46 *	1 U
		47,08	2	45,9		46,82 *	1 U
17,0	2 + br	17,29	2			16,83 *	2 u
15,8	2 + br	15,67	2			15,54 *	2 u
11,6	2 + br	11,35	2			11,03 *	2 u
		09,88	2			09,65 *	2 u
02,80	500 u	02,805	10 R			02,718	10 R
2798,17	100 u	2798,12	5 R			2798,025	8 R
95,62	500 u	95,632	10 R			95,547	10 R
90,99	100 u	90,97	10 R			90,808	8 R
83,08	6	83,077	6			82,988	6 R
81,52	5	81,521	5			81,429	6 R
79,93	10 u	79,935	10			79,845	8 R
78,34	5	78,381	5			78,288	6 R
76,77	6	76,798	6			76,705	6 R
		36,81	1 u			37,7 *	1 U
		33,3	1 u			33,1 *	1 U
2650,5	1 + br	2660,0	1 U	2658,4		2659	1 W

Die beiden letzten Linien der  $\delta$ -Gruppe,  $\lambda = 5183$  und  $\lambda = 5172$ , erschienen umgekehrt und nach Rot stark verbreitert. Infolgedessen erschien die violette Komponente dieser Linien immer schwächer entwickelt als die rote. Bogen- und Funkenmessungen weichen in auffallender Weise um etwa 0,08 A.-E. voneinander ab. Einige Male maß ich die schwächere linke Komponente jeder Linie, wobei ich Übereinstimmung zwischen Bogen und Funken erhielt, jedoch ist diese Erscheinung wohl eine rein zufällige.

Sodann untersuchte ich, wie die Linien auftraten, wenn ich an Stelle der gedrillten Magnesiumdrähte Kohlenstäbe anwandte, die mit einem Magnesiumsalz gefüllt waren. Die Stromstärke bei dieser Aufnahme betrug 4—5 Ampere, die Belichtungszeit etwa  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunde. Die Linien erschienen in gleicher Weise, wie bei den früheren Aufnahmen, d. h. umgekehrt und nach Rot verbreitert.

### Luftlinien.

Das ganze Spektrum des Funkens ist von einer großen Anzahl von Luftlinien durchsetzt, die bei der Erzeugung des Funkens in Luft unvermeidlich sind. In der folgenden Tabelle habe ich die

Werte der von mir gemessenen Luftlinien angegeben, verglichen mit den Resultaten früherer Messungen von Huggins, Thalén, Neovius und Kretzer. Die Angaben über den chemischen Ursprung der Linien, ob von Sauerstoff oder Stickstoff, stammen von Neovius. Die meisten Linien sind verschwommen und abgeschattiert.

Tabelle 3. Luftlinien.

Huggins	Thalén	Neovius	Kretzer	Nacken	Chem. Ursprung
5746	5745,1	5747,5	5747,74	5746,82	N
5686	5685,6	5686,3	5686,46	5686,24	N
5680	5678,1	79,8	79,81	79,57	N
75	74,6	76,0	76,32	76,03	N
68	66,1	67,1	66,89	66,62	N
4705	4706,7	4705,6	4705,87	4705,55	O
4699	4698,2	4699,7	4699,25	4699,43	O
77	75,2	76,5	76,06	76,42	O
		74,8		75,18	N
		68,1		67,43	N
62	61,7	61,9	61,45	61,53	O
		51,0		50,83	N, O
48	49,2	49,2	49,20	49,10	N
	42,2	43,4	43,13	43,11	N
	40,0	41,9		41,80	O
		40,5		40,59	N
40	40,2	39,0	38,80	38,79	O
		34,0		32,90	N
29	30,7	30,9	30,67	30,55	N
				28,51	?
21	21,2	22,0	21,61	21,46	N
13	13,2	14,2	14,01	13,92	N
		09,6		09,45	N, O
08	06,7	07,2	07,31	07,19	N
00	01,2	01,3	01,53	01,54	N
4596	4596,1	4596,6	4596,25	4596,09	O
		4465,4		4465,76	O
4458,7		4460,0	4459,45	60,00	N
		52,7	52,11	52,72	O
48	4446,6	47,3	47,21	47,04	O
	32,1	34,4	33,79	33,14	N
		30,4	30,58	30,24	N
16		17,3	17,24	17,02	O
14	14,1	15,0	15,12	15,04	O
		01,3	01,73	01,25	N
		4396,1	4396,65	4395,90	O
		92,4	92,05	92,64	N
		79,7	78,45	79,69	N
4364	4368,1	67,0	67,35	66,96	O
		51,6		51,41	O
				49,45	O
47	47,5	47,9	48,19	48,06	N, O
	46,0	45,8	45,73	45,58	O
	33,0	37,1	37,34	36,99	O
		31,7	31,57	31,05	N, O
18	10,0	19,9	19,94	19,69	O

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Huggins	Thalén	Neovius	Kretzer	Nacken	Chem. Ursprung
	4316,5	4317,1	4317,35	4317,14	O
4190	4189,5	4190,0	4190,01	4189,90	N
83	84,5	85,8	85,89	85,65	N
	76,8	76,7	76,51	76,03	N
		69,5		69,32	O
		67,2		67,69	N
		53,7		53,51	O
		34,2		34,15	N
		32,9		32,90	O
	23,0	24,0	25,36	24,24	N, O
		21,8		21,66	O
		20,6		20,55	O
		19,4	19,93	19,39	N, O
		12,4		12,05	O
		11,0	11,20	10,75	O
01		05,2	05,29	05,03	O
		03,4		03,48	N
		4097,3	4097,71	4097,18	N, O
4094		93,1	93,77	93,13	O
		85,3	85,28	85,23	O
		79,1	79,30	79,08	O
		76,3	76,39	75,94	O
73	4074	72,4	72,65	72,31	O
69	69,5	70,1	70,08	69,89	O
		56,8	58,22	57,83	N
38	40,1	41,5	41,84	41,39	N
		35,2	35,91	34,79	N
		3893,4	3893,24	3893,47	N
		82,6	82,89	82,36	O
		48,1		48,08	N, O
		45,3		46,46	N

Hartley u. Adeney	Nacken
3389,9	3390,35
76,9	77,32
66,7	67,34
31,5	31,64
29,3	28,44
24,7	24,90

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser für die gütige Anregung zu dieser Arbeit sowie für das stete freundliche Entgegenkommen bei ihrer Ausführung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XII. Band.

1913.

Heft 3.

## Die Verteilung der Emission in dem Bogen zwischen Metallstäben für Wellenlängen unterhalb $\lambda = 4000$ .

Von

Heinrich Könemann.

Mit 1 Tafel.

### Einleitung.\*)

Seit Lockyer ist bekannt, daß die Emission im Bogen an verschiedenen Stellen sehr verschieden ist. Diese Verschiedenheit ist eine doppelte, je nachdem man den Bogen längs seiner Achse oder quer dazu betrachtet. Beide Arten der Unterschiede sind vielfach untersucht worden; allein die Arbeiten stießen auf große Schwierigkeiten. Das ist zum großen Teil bedingt durch die komplizierten Verhältnisse in dem Bogen selbst, da in demselben eine Über-einanderlagerung von thermischen, chemischen und elektrischen Prozessen stattfindet. Deshalb kann es nicht überraschen, daß die gefundenen Resultate sich zum Teil widersprechen. Im hiesigen Institut hat Herr Oellers eine Untersuchung über die Beschaffenheit der Emission angestellt nach den Methoden von Lenard und Puccianti.<sup>1)</sup> Dieselbe erstreckt sich über einen Wellenbereich von 7000—3300 Å.

Auch im Ultraviolett liegen Untersuchungen vor, doch sind dieselben systematisch nur ausgeführt für Fe und Cu, z. B. von Fabry und Buisson<sup>2)</sup> und Hagenbach.<sup>3)</sup> Nebenher laufen gelegentliche Beobachtungen. So finden z. B. Eder und Valenta,<sup>4)</sup> daß das Spektrum eines kurzen Bogens und in der Nähe der Elektroden ein anderes ist als im Bogen selbst. Dieselbe Erfahrung machte F. Goos.<sup>5)</sup> Es werden nämlich mehr Linien sichtbar, und zwar erscheinen meistens die sonst nur im Funken beobachteten Linien. Dies erklärt auch die zahlreichen Unterschiede in den Atlanten und Tabellen der Spektren.

Diese Unterschiede haben aber vieles Interesse. Denn einmal wird der Bogen gewöhnlich als Vergleichsspektrum benutzt. Dann

\*) Die bei der folgenden Arbeit benutzten Apparate wurden beschafft mit Hilfe von Mitteln der Jagor-Stiftung in Berlin. Es sei auch an dieser Stelle dem Kuratorium für die Bewilligung gedankt. (Vergl. auch H. Konen, Über die Beteiligung der Luft an der Emission der Lichtbogens bei Atmosphärendruck. Festschrift der Med. Naturw. Ges. in Münster 1912, 28—42.)



zeigen auch die Spektren der Sonnenflecken und mancher Sterne ein ähnliches Verhalten. Endlich liegt es ja auch nahe, diese Erscheinungen in Zusammenhang zu bringen zu den inneren Vorgängen im Bogen. In der Tat nimmt Rossi<sup>6)</sup> als Ursache der Verschiedenheit hauptsächlich die Ungleichheit in der Erwärmung und den Spannungsabfall an den Elektroden an. Außerdem ist die Möglichkeit chemischer Einflüsse in Rechnung zu ziehen, wie unter anderem durch das Beispiel der Flammen bewiesen wird, in deren Reduktionszone linienreiche Spektren auftreten, die denen an den Elektroden ähneln.

Sofern sich bei diesen Betrachtungen Regeln ergeben haben, gelten diese nur für Fe und Cu. Wie sich diese Emission im allgemeinen verhält, ist bisher gar nicht untersucht worden. Erst wenn eine größere Menge von Beobachtungsmaterial vorliegt, wird es sich entscheiden lassen, ob es hier allgemeine Regeln gibt und ob es möglich ist, einen einzelnen der angeführten Gründe als Hauptfaktor für die Erscheinungen verantwortlich zu machen.

Es ist deshalb Zweck der vorliegenden Arbeit, das Material zu erweitern. Um Komplikationen zu vermeiden, wurden nur solche Elemente benutzt, die sich in elementarer Form als Elektroden verwenden lassen, und zwar bei Atmosphärendruck. Elemente in Salz- oder Pulverform auf andere Elektroden aufzutragen, habe ich wegen der Komplikation der dabei zutage tretenden Erscheinungen nicht unternommen. Hängt doch die Intensität nicht nur von der Temperatur, sondern auch von chemischen und elektrischen Vorgängen im Bogen ab.

Als Untersuchungsbereich kam vor allen in Frage der Bereich von 3300 A abwärts. Bis dahin hat nämlich Herr Oellers seine Untersuchungen durchgeführt, außerdem haben die bisherigen Arbeiten gezeigt, daß die Unterschiede in der axialen Verteilung gerade unterhalb 3300 A bedeutend sind, eine Erscheinung, die übrigens auch beim Funken beobachtet ist.

Die Auswahl der Methode war bedingt durch die zur Verfügung stehenden Apparate. Die Anwendung der Protuberanzmethode verbot sich wegen der kurzen Brennweite der hier vorhandenen Quarzlinen. Wegen ihres Astigmatismus waren auch die Konkavgitter nicht zu verwenden. Als brauchbarste Methode empfahl sich die Aufnahme mit einem Quarzspektrographen. Dabei konnten die Pole getrennt aufgenommen oder durch eine Linse ein Bild des Bogens auf dem Spalt entworfen werden.

Ich gehe zur Beschreibung der Apparate über und verweise bezüglich Literatur auf die Angaben von Herrn Oellers, dessen Liste <sup>7)</sup> bis 1911 vollständig ist. Seitdem sind noch die unter <sup>8)</sup> in den Anmerkungen angeführten Arbeiten erschienen.

### **Der Quarzspektrograph.**

Der benutzte Quarzspektrograph ist gebaut von der Firma Toepfer-Potsdam nach Angaben von Herrn Prof. Konen. Die dabei leitend gewesenen Gedanken sollen von demselben in einer späteren Abhandlung veröffentlicht werden. Hier sei nur erwähnt, daß große Stabilität und die Möglichkeit einer bis ins einzelste **genauen** Reproduktion jeder Einstellung die Hauptansprüche waren, die gestellt wurden. Letzteres wurde hauptsächlich dadurch erreicht, daß zur Einstellung eines jeden beweglichen Teiles des Instrumentes eine genaue Meßvorrichtung vorhanden ist.

Den Unterbau des Apparates bilden zwei starke Schienen, die auf drei Stellschrauben ruhen. Der Winkel, den die beiden Schienen bilden, ist bis auf  $1^\circ$  ablesbar. Vor dem Ende der einen Schiene ist eine optische Bank angeschraubt, auf der die Projektionslinse aus Quarz und eine Hartmannsche Spaltblende reiten. Vor dem Kollimator befindet sich ein Spalt mit Iridiumbacken, die sich symmetrisch öffnen und schließen lassen und bis auf Bruchteile von  $0,01$  mm verstellbar sind. Durch Ein- und Ausziehen der Kollimatorlinse kann man die verschiedenen Strahlen parallel austreten lassen. Diese wie auch die andere Linse auf der optischen Bank sind vorläufig einfache Quarzlinzen und sollen später durch achromatisierte Quarzsteinsalzlinsen ersetzt werden. Der Durchmesser der Linsen im Kollimator und vor der Kamera beträgt  $5$  cm; sie sind plankonvex, die eine links-, die andere rechtsdrehend. Vor den Linsen befinden sich Irisblenden, deren Durchmesser sich von  $4,5$  cm bis auf  $0,6$  cm verengen lassen. Das Quarzprisma ist ein Cornusches Prisma von  $60^\circ$ . Es besteht aus zwei Quarzprismen, deren Kanten zusammengelegt sind. Sie sind mit Glyzerin gekittet. Das Prisma steht in einem weiten Hohlzylinder aus Aluminium, in den auch das Kollimatorrohr mündet. Für die Minimumstellung der einzelnen Strahlen kann das Prisma innerhalb weiter Grenzen gedreht werden. Die Stärke der Absorption durch das Prisma wird geregelt durch Verschiebung in der Richtung der Halbierungslinie des Winkels, den die beiden großen Schienen miteinander bilden. Außerdem kann es noch gekippt

werden um eine Achse, die zu dieser Halbierungslinie senkrecht steht. Maßstäbe geben die Größe der Verschiebungen genau an.

Die Strahlen gehen von dem Prisma durch die zweite Irisblende und die zweite Quarzlinse in die Kamera. Der Kameraauszug ist an einem Gehäuse aus Aluminium befestigt. Vor diesem befindet sich eine halbzyklinderische Aluminiumtrommel, die auch die Kassette trägt, und zwar derart, daß die Platte in der Achsenebene der Trommel liegt. Dadurch, daß die konvexe Seite der Trommel sich in dem erwähnten Gehäuse drehen kann, ist bei jeder Neigung der Platte gegen die Strahlen ein lichtdichter Abschluß der Kamera erreicht. Die Größe der Neigung kann bis auf Bruchteile einer Bogenminute eingestellt werden. Eine solche Genauigkeit ist nötig, da bei einer Drehung der Trommel um nur eine Minute der Schnittpunkt eines Strahles mit der Ebene der Platte sich am Rande derselben um etwa 0,7 mm verschiebt. Mittels einer Schraube kann man die Kassette in ihrer Ebene um 8 cm verschieben und so mehrere Aufnahmen nacheinander machen.

Die ganze Anordnung der Kamera ruht auf der zweiten großen Schiene und kann längs dieser verschoben werden. Ein Maßstab mit Nonius mißt die Größe des Auszuges bis auf 0,1 mm.

### **Die Justierung des Apparates.**

Wegen des großen Umfanges der Strahlen von etwa 7000 bis 2000 Å ist die Justierung schwierig. Das Hauptgewicht wurde auf den ultravioletten Teil gelegt, und so mußte von vornherein die Photographie herangezogen werden. Da bei der großen Neigung der Platten gegen die Strahlen das an der Rückseite der Platten reflektierte Licht sich sehr störend geltend machte, so wurden die durch ein besonderes Verfahren lichthoffrei gemachten Platten der Firma Wratten & Wainwright (Croydon, England) verwandt.

Für die Justierung selbst sind zahlreiche Methoden angegeben worden, in jüngster Zeit von Joye,<sup>9)</sup> P. P. Koch<sup>10)</sup> u. a. Es bleibt jedoch ein ziemlich weiter Spielraum, was sich auch darin zeigt, daß die Regeln für die Justierung sich zum Teile widersprechen. Ohne auf diese Regeln und ihre Wertung einzugehen — ich verweise dafür auf eine demnächst erscheinende Abhandlung von Prof. Konen —, stelle ich die Punkte zusammen, die bei der Justierung in Betracht kommen.

Die einzelnen Phasen der Justierung sind nicht ganz unabhängig voneinander, verlaufen aber im allgemeinen so:

1. Einstellung von Lichtquelle und Spalt,
2. Auszugsbestimmung des Kollimators,
3. Stellung des Prismas,
  - a) dessen Minimumstellung,
  - b) Orientierung seiner Kante zum einfallenden Bündel,
  - c) Orientierung der Kante zur Drehungsachse des Apparates,
  - d) Wahl des Winkels der beiden Schenkel des Spektrographen,
4. Auszug der Kamera und deren Neigung.

Wie bereits bemerkt, sind bei dem vorliegenden Apparat zunächst nur einfache Quarzlinsen benutzt worden, wie übrigens bei den meisten im Gebrauch befindlichen. Infolgedessen ist der Kollimator immer nur für eine einzige Wellenlänge zu fokussieren, während, wie man bei Konen des näheren ausgeführt finden wird, eine möglichst vollständige Achromatisierung des Kollimators einzig rationell ist. In diesem Umstande liegt die Hauptschwierigkeit der Justierung.

Die Stellung der Lichtquelle ist wegen der gleichmäßigen Beleuchtung des Apparates von Bedeutung. Joye hat dafür ein ziemlich umständliches Verfahren angegeben. Bei dem von mir benutzten Apparat wird die Justierung besorgt durch eine kleine optische Bank, die mit dem Apparat fest verbunden ist, und wie schon gesagt, die Hartmannsche Spaltblende, eine Quarzmattscheibe nach Art der bei den astrophysikalischen Apparaten benutzten und außerdem eine Beleuchtungslinse trägt, deren Stellung variiert werden kann. Die richtige Stellung ließ sich in der einfachsten Weise dadurch kontrollieren, daß die Linse im Kollimator mittels der Irisblende soweit wie möglich abgeblendet wurde. Dann wurde mittels der Spaltblende der ganze Spalt bis auf eine Strecke von 1 mm in der Mitte abgeblendet und nunmehr die Stellung der Lichtquelle so reguliert, daß das von der Irisblende freigelassene Stück der Linse voll beleuchtet war. Nachdem das geschehen, wurde die Stellung der Beleuchtungslinse so reguliert, daß die Mitte des von ihr entworfenen Bildes der Lichtquelle mit der Mitte des Spaltes zusammenfiel. Die Quarzmattscheibe wurde in der Regel nicht benutzt. Es bedarf noch einer Bemerkung über den Abstand der Beleuchtungslinse von dem Spalt. Die Brennweite für gelbes Licht war 20 cm. Infolgedessen ändert sich die Brennweite für 6000—2000 Å. um 1,5 cm. Stellt man also mit dem Auge so ein, daß das Bild möglichst Schärfe besitzt, so fokussiert man etwa für rot-gelbe Strahlen. Infolgedessen liegt das Bild des ultravioletten

Teiles der Quelle vor der Spaltebene. Dies hat zur Folge: 1. daß die Helligkeit des ultravioletten Spektrums infolge der Abblendung sehr abnimmt, und 2. daß die Bilder der verschiedenen Partien des Spaltes auf demselben sich überlagern, also eine genaue Trennung verschiedener Bogenteile unmöglich wird. Auf diese Fehlerquelle ist bei zahlreichen früheren Untersuchungen nicht geachtet worden, und darin ist vielleicht der Grund zu suchen, daß viele meiner Vorgänger das ultraviolette Spektrum lichtschwächer gefunden haben als ich. Die einfachste Abhilfe wären Hohlspiegel oder Linsen aus Quarzsteinsalz. Da mir beide nicht zur Verfügung standen, habe ich mir dadurch geholfen, daß ich für den jeweilig untersuchten Teil die Linse mit Hilfe der an der optischen Bank angebrachten Teilung fokussiert habe.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Stellung der Kollimatorlinse nur einen geringfügigen Einfluß auf die Krümmung der Bildfläche in der Kamera hat, wenn auch bisher nichts darüber publiziert ist. Indes sind praktische Regeln von verschiedenen Autoren gegeben worden. Die meisten laufen darauf hinaus, daß man die Linse, die ja nicht achromatisiert ist, für die kürzesten Wellen in dem Spektralbereich fokussieren soll, während andere empfehlen, die mittleren Wellen (Mitte der Platte) im Kollimator zu fokussieren. Wegen der Kompliziertheit des Strahlenganges in einem nicht achromatisierten Quarzspektrographen, der bedeutenden, dabei auftretenden Aberrationen und des starken Astigmatismus der abbildenden Büschel, die ja als stark konvergent, bzw. divergent das Prisma durchsetzen (man vgl. Theorie der Prismen von Konen, Kayzers Handbuch der Spektroskopie I), werden die Formeln in der Rechnung so kompliziert, daß man aus ihnen kein Urteil über die Bildqualität gewinnen kann. Ich habe daher gemeinsam mit Prof. Konen systematisch den Einfluß des Kollimators auf Krümmung und Bildbeschaffenheit für eine große Anzahl von Prismen- und Kamerastellungen untersucht. Da sich am Kollimator nicht ohne weiteres feststellen läßt, für welche Wellenlängen man fokussiert hat, so mußte dieses nachträglich geschehen. Dazu haben wir von dem Umstande Gebrauch gemacht, daß bei einer Drehung des Prismas der Fokus aller Wellenlängen in der Kamera sich ändert mit Ausnahme derer, die den Kollimator parallel verlassen haben. Wenn man also bei zwei verschiedenen Stellungen des Prismas Lage und Gestalt der Bildflächen aufnimmt, so liegt der Punkt mit gleichem Fokalabstand in der Nähe der Durchschnittslinie beider

Flächen. Der Auszug des Kollimators gestattete nicht, diesen Punkt über die ganze Breite des Spektrums zu verlegen. Er konnte nur etwa von dem ersten (geometrischen) Viertel, gerechnet von langen nach kurzen Wellen, bis an das Ende verlegt werden. Auf die Ergebnisse dieser Versuche komme ich gleich noch zurück. Bei einer Neigung der beiden großen Schenkel von  $46^\circ$  erschien das ganze Spektrum von 7000—2000 Å. auf der Platte. Dann wurde das Prisma soweit wie möglich zurückgezogen; es zeigte sich nämlich, daß so die Lichtintensität am größten war. Nach der Theorie von Hartmann gewinnt man ja unter Umständen an Helligkeit, wenn man auch einen Teil des Lichtes an der brechenden Kante nutzlos vorbeistreichen läßt.

Bezüglich der Minimumstellung wurde früher von Schumann<sup>11)</sup> empfohlen, die kürzesten Wellen ins Minimum zu bringen, die meisten empfehlen aber die mittleren. Hier wurde empirisch die zweckmäßigste Stellung ausgewählt, und zwar so, daß für die verschiedenen Kollimatorauszüge entweder die Ränder der Platte, deren Mitte oder das erste oder dritte Viertel ins Minimum genommen wurde.

Um die Gestalt der Bildfläche und dementsprechend die vorteilhafteste Lage der Kassette zu finden, kam zuerst in Betracht das vielfach angewandte Verfahren mit der Spaltblende vor einer Linse. Hier stößt es aber auf Schwierigkeiten, denn es handelt sich ja in diesem Falle nicht darum, bloß die Mitte der Bildfläche, sondern deren ganze Gestalt und Lage zu bestimmen. Nun ist letztere aber gegen die Achse sehr geneigt, und da wegen der Spaltblende naturgemäß mit großer Blendenöffnung gearbeitet werden muß, so treten wegen der nicht fokussierten Linsen starke Aberrationen auf, die Randstrahlen sind vignettiert, so daß bei der großen Neigung der Platte keine genügend scharfe Definition erzielt werden konnte. Besser bewährte sich das Verfahren, das Hartmann,<sup>12)</sup> Koch,<sup>13)</sup> Eberhard<sup>14)</sup> u. a. anwandten. Dazu wird die Kassette unter großem Winkel, am besten senkrecht zur Achse gestellt und eine große Anzahl von Aufnahmen in gleichmäßigen Zwischenräumen aufgenommen. Bei dem weitgeöffneten Strahlenbündel und der senkrechten Stellung der Platte ändert sich die Bildscharfe außerordentlich rasch, so daß faktisch nur einige Linien im Spektralbilde scharf erscheinen. Trägt man nun den mittleren Abstand dieser Linien von der Mitte der Platte als Ordinaten und die Verschiebungen der Kassette als Abszissen in Koordinatenpapier ein, so erhält man dadurch Gestalt

und Lage der Bildfläche in natürlicher Größe. So konnte dieselbe bei allen möglichen Variationen in der Stellung von Kollimator und Prisma festgestellt werden. Neben Lage und Gestalt kam auch die Bildbeschaffenheit in Frage, ebenso die Länge des Spektrums (lineare Dispersion) und der Astigmatismus, bzw. die Bildfehler außerhalb der Achse. Wegen des nicht achromatisierten Kollimators werden sämtliche Strahlen astigmatisch abgebildet mit Ausnahme von zweien, nämlich derjenigen, die den Kollimator parallel verlassen, und derjenigen, für die das Prisma im Minimum steht. Für meine Zwecke war eine möglichste Beseitigung des Astigmatismus wünschenswert. Mit der Entfernung aus der Minimumlage, bzw. mit der Verlegung des Punktes minimalen Durchganges in die Randpartien, speziell an das rote Ende nimmt zwar die lineare Dispersion zu, es zeigt sich dann jedoch im steigenden Maße eine Bildverschlechterung, die von der Abweichung von der Minimumstellung abhängig ist, so daß es sich als vorteilhaft erwies, die lineare Dispersion möglichst klein zu nehmen, wie übrigens Schumann schon angegeben hat.

Aus den Aufnahmen ergab sich als allgemeines Resultat:

a) Bei einer Verlängerung des Kollimators rücken die parallel austretenden Strahlen bei sonst gleicher Einstellung vom violetten Ende zum roten, wie auch selbstverständlich.

b) Verlegt man das Minimum der Ablenkung von längeren nach kürzeren Wellen, so wird der Auszug der Kamera verkleinert und der Winkel mit der Achse vergrößert.

c) Die Krümmung der Bildfläche erwies sich in weiten Grenzen als unabhängig von den Justierungen. Bei meinen Aufnahmen betrug der Krümmungsradius etwa 130 cm.

#### **Art der Aufnahmen.**

Da keine gekrümmten Platten benutzt wurden, so ergab sich die Frage, wie die Platte an die Bildfläche gelegt werden sollte. Das konnte so geschehen, daß Bild- und Plattenebene sich auf dem ersten und zweiten Drittel der Platte schnitten. Dadurch erhielt man diese beiden Stellen scharf, die anderen zwar nicht ganz scharf, aber mäßigen Ansprüchen noch durchaus genügend. Da aber die Expositionszeit für die einzelnen Strahlen doch zu verschieden ist, so fand ich es vorteilhafter, das Spektrum in zwei verschiedenen Teilen bei verschiedener Neigung und verschiedenem Auszug aufzunehmen.

Der zur Verfügung stehende Strom hatte eine Spannung von 220 Volt. Die Stromstärke wurde bei den leicht schmelzbaren Metallen bis auf 1—2 Amp. reduziert.

Es wurden zwei Gruppen von Aufnahmen gemacht. In der ersten Gruppe wurden die Aufnahmen mit der Spaltblende so geordnet, daß das Bild des — Poles entweder zwischen dem des + Poles lag, oder dasselbe einschloß. Außerdem wurde noch die Mitte des Bogens längs und quer seiner Achse aufgenommen. Auf diese Weise verlief die Aufnahme eines Elementes wie folgt:

im Bogen	auf der Platte
1. — Pol oben	— Pol in der Mitte + Pol außen
2. — Pol „	+ Pol „ „ „ — Pol „
3. + Pol „	— Pol „ „ „ + Pol „
4. + Pol „	+ Pol „ „ „ — Pol „
5. Bogen vertical,	gewöhnliche Aufnahme
6. Bogen horizontal	„ „

Bei der zweiten Gruppe von Aufnahmen wurde so verfahren, daß ceteris paribus die Spaltblende weggelassen und so ein vollständiges Bild der Lichtquelle auf den Spalt geworfen wurde. Auf der Platte erschienen dann nicht die scharf abgeschnittenen Pole, sondern der Intensitätsverlauf der Linien zeigte die Stärke der Emission in der Längsrichtung des Bogens an. Gab das erste Verfahren mehr die scharfen Unterschiede zwischen den Intensitäten an den Polen, so trat bei diesem namentlich der Verlauf der Intensität in den einzelnen Linien mehr hervor. Darum habe ich von dem letzteren hauptsächlich Gebrauch gemacht, um ein vollständigeres Bild der Emission zu erhalten.

### **Bearbeitung der Aufnahmen.**

Da es nicht mein Zweck war, Messungen der Wellenlängen anzustellen, so genügte in den meisten Fällen zur Identifizierung der Linien eine Bestimmung auf etwa 0,1 Å., bzw. ein Vergleich mit anderweitig hergestellten Aufnahmen des Spektrums. Die Messungen mit der Meßmaschine gestatten eine Genauigkeit bis auf 0,01 Å. Diese Genauigkeit habe ich in der Regel nicht ausgenutzt, sondern mit Hilfe der zahlreichen bekannten Linien eine Interpolationskurve in großem Maßstabe hergestellt, die fast in allen Fällen eine sichere Identifizierung der Linien gestattete. In Zweifels-



fallen wurden die Wellenlängen der fraglichen Linien durch Anschluß an benachbarte bekannte ermittelt.

Die Intensitäten wurden an den Polen und in der Mitte okular abgeschätzt. Das ist zwar ein subjektives Verfahren, aber immer noch das beste, das man bis jetzt hat. Über die Stärke 20 bin ich nicht hinausgegangen. Das Resultat der Abschätzungen enthalten die folgenden Tabellen. Bei denselben sind die Zahlen der fünf ersten Spalten dem Handbuch der Spektroskopie von H. Kayser, Bd. 5 u. 6 entnommen. Vom letzteren Band lagen mir die Korrekturbogen schon vor. Aus Gründen, die sich bei der Besprechung der Tabellen ergeben werden, sind angeführt die Serien, die Bogen- und Funkenlinien und deren Intensitäten. Die Bogenlinien sind im allgemeinen entnommen den Messungen von Kayser und Runge, die Funkenlinien denen von Eder und Valenta. Die Tabellen von Exner und Haschek wurden benutzt bei Pb, Tl, Al, Sn, bei Mg die Tabelle der Funkenlinien von Eder, beim Funkenspektrum von Ca wurden nur zwei Stellen nach dem Komma aufgenommen. Linien, die sich in den einmal gewählten Tabellen nicht fanden, sind durch ein \* gekennzeichnet. Die Bezeichnung R, u, U, r, v haben dieselbe Bedeutung wie in dem Kayserschen Handbuch.

## I.

### Diskussion der Resultate.

Bei der Beurteilung der Resultate muß mit einer gewissen Vorsicht verfahren werden, da sich bei dem Verfahren einige Fehlerquellen ergeben, obschon dieselben soweit wie möglich beseitigt wurden. An und für sich wäre ja die Protuberanzenmethode besser gewesen, aber sie könnte wegen der oben (S. 6) angegebenen Gründe nicht angewandt werden.

Da der Bogen nicht absolut ruhig brennt, sondern bei einzelnen Elementen, namentlich bei Cu stetig wandert, so gestaltet sich eine gleichmäßig gute Projektion auf den Spalt recht schwierig, manchmal wird das Bild des Bogens durch die Elektroden selbst verdeckt. Der Effekt auf der Platte kann unter diesen Umständen natürlich nur ein Integralwert über die Stärke der Emission in den einzelnen Zeitmomenten sein. Auch die Form des Bogens variiert. Die Photographien von Herrn Oellers zeigen, daß der Bogen unter Umständen die Gestalt von zwei unter einem Winkel geneigter Flammen hat. Unter diesen Umständen ist es unmöglich,

Pole und Mitte zugleich zu projizieren. Da aber in allen Tabellen mit alleiniger Ausnahme des Al viele Linien vorkommen, die ihrer ganzen Länge nach gleiche Intensität zeigen, so ist diesen Bedenken nicht viel Bedeutung beizulegen. Das abweichende Verhalten des Al beweist wenig, da ja bei demselben auch die Pole sämtlicher Linien verschieden sind.

Sodann ist die Temperatur an den Elektroden bei den einzelnen Metallen sehr verschieden. Bei Sn, Tl, Cd und Pb liegt der Schmelzpunkt unter  $350^{\circ}$ . Wünscht man also einen irgendwie konstanten Bogen, so muß man schon kleine Stromstärken nehmen, um zu große Wärmeentwicklung zu verhüten. Nun haben aber schon Fabry und Buisson gezeigt, daß die Stromstärke von ausschlaggebender Bedeutung ist für die Stabilität des Bogens. Da die Verschiedenheit aber sowohl bei großer wie bei kleiner Stromstärke auftritt, so ist das Phänomen nicht an geringe Stromstärke gebunden, so daß dieses Bedenken hinfällig ist. Die Oxydbildung an den Elektroden läßt sich leider nicht vermeiden. Um sich davon ganz frei zu machen, müßte man den Bogen in reduzierenden Gasen (Wasserstoff) oder in Stickstoff brennen; dann bekommt man aber wieder die Komplikationen durch die Wasserstoff- oder Stickstoffverbindungen. Auch der naheliegende Einwand könnte gemacht werden, daß die Verschiedenheit von einem häufigen Zünden des Bogens oder von Oszillationen in demselben herrühren. Um davor sicher zu sein, habe ich während der Zündung des Bogens den Spalt abgeblendet und durch Einschaltung eines Telephons mich überzeugt, daß keine Überlagerung von Wechselströmen stattfand.

Auch der Siede- bzw. Sublimationspunkt kommt in Frage. Denn einige Elemente entwickeln große Dampfmengen, so daß an den Elektroden eine starke Dampfdichte entsteht, die nach früheren Erfahrungen einen Einfluß auf die Stärke der Emission hat. Zum Teil wird das aber schon wieder aufgehoben durch die Umkehrung der Pole.

Nach alledem sind größere Unterschiede in den Intensitätsschätzungen nicht verdächtig, auf kleinere dagegen dürfte nicht so großes Gewicht zu legen sein.

Durch die Methode selbst war es bedingt, daß die Anzahl der untersuchten Elemente nur eine begrenzte ist. Aber das wird reichlich aufgewogen durch den Vorteil, daß die Komplikationen, von denen eingangs die Rede war, wegfallen.

Tabelle 1. Sn.

$\lambda$				Intensitätsablesung		
Bogen	I	Funke	I	— Pol	Mitte	+ Pol
3801,16	4 R	3801,32	20	12	12	12
3655,88	3	3655,91	3	5	5	5
		3352,47	20 r	3	0	0
3330,71	4 R	30,83	6	5	5	5
		3283,60	20 r	2	1	1
3262,44	5 R	62,40	30 R	10	8	8
		23,71	1	2	1	1
18,73	3	18,8	1	3	2	2
3175,12	5 R	3175,15	20 R	12	10	10
41,92	3	42,01	3	6	5	5
* 3067,92	1			6	5	4
34,21	6 R	3024,24	10 R	7	7	7
32,88	3 R	32,99	3	7	7	7
09,24	6 R	09,25	10 R	8	8	8
2913,67	4 R	2913,65	2	0	5	5
2863,41	6 R	2863,33	15 R	10	9	9
50,72	4 R	50,71	6	6	5	5
40,06	6 R	40,10	20 R	10	10	10
13,66	3 R	13,70	3	4	3	3
12,70	3	12,75	1	4	3	3
2788,09	4 r			4	3	3
85,14	3 R	2785,15	3	5	4	4
79,92	4 R	79,89	4	6	5	5
06,61	6 R	06,57	10 R	12	10	10
2661,35	4 R	2661,43	1	6	5	5
37,05	3 u			3	2	2
		31,97	4	2	1	1
		18,78	1	2	1	1
2594,49	4 R	2594,54	3	6	5	5
71,67	5 R	71,70	5 R	6	5	5
58,12	4 r			3	2	2
46,63	5 R	46,80	3	7	6	6
31,35	4 r			3	2	3
26,13	1 r			3	2	2
24,05	3 R	24,02	1	3	3	3
2495,80	5 R	2495,81	4 R	6	5	5
91,91	2 r			2	1	1
83,50	5 R	83,44	4 R	6	5	5
55,30	3	55,33	1	3	3	3
33,53	2			2	2	2
29,58	6 R	29,56	10 R	11	9	10
21,78	6 R	21,79	10 R	10	8	9
08,27	4 R	08,28	1	3	3	3
2380,82	3 R	2380,80	1	3	3	3
54,94	6 R	54,93	4 R	8	7	8
34,89	5 R	34,87	2 R	7	6	6
17,32	6 R	17,38	3 R	7	5	6
2286,79	4 R	2286,8	1	6	5	5
82,40	3			3	2	2
69,03	6 R	69,02	2 R	5	4	4
67,30	4 R	67,5	1 u	4	3	3
51,29	4 R			3	3	3
46,15	6 R	46,11	2 R	4	4	4
31,80	4 R	31,9	1	3	3	3

(Fortsetzung folgt in Heft 4.)

**Das Auflösungsvermögen von photographischen Platten.**

Von

E. G. Goldberg.

Mit 9 Figuren.

Unter der Bezeichnung „Auflösungsvermögen“ wird in der Optik die Fähigkeit eines optischen Systems (z. B. des Auges, Mikroskops, Fernrohrs, Objektivs) eine feine Struktur wiederzugeben verstanden. Als Maß für das Auflösungsvermögen dient dort der minimale Abstand zweier Linien, die getrennt beim Gebrauch des betreffenden Instrumentes gesehen werden können. Da die Photographie heutzutage ein hervorragend wichtiges optisches Hilfsmittel geworden ist, so wird auch hier oft die Notwendigkeit empfunden, ein Maß zu haben für die Fähigkeit der Platte feine Zeichnungen wiederzugeben. Verschiedene Forscher haben diese Fähigkeit untersucht und eine Reihe von Methoden angegeben, um das „Auflösungsvermögen“ der Platte zu bestimmen. Von den älteren Arbeiten sollen hier die Untersuchungen von Féry,<sup>1)</sup> Wadsworth,<sup>2)</sup> Scheiner,<sup>3)</sup> Wolf<sup>4)</sup> erwähnt werden. In neuerer Zeit wurde dem Problem wieder ein steigendes Interesse entgegengebracht. Insbesondere haben Mees<sup>5)</sup> und Scheffer<sup>6)</sup> die Frage erneut studiert und das Auflösungsvermögen der photographischen Platte der Definition in der Optik entsprechend aufgefaßt. Beide Forscher photographierten Linienraster oder Netze von steigender Feinheit und suchten den Abstand zweier Linien voneinander (oder Periode eines Rasters) zu bestimmen, die von der Platte noch getrennt wiedergegeben sind. In derselben Weise ist seinerzeit auch Féry verfahren, nur mit dem Unterschiede, daß er den Raster nicht mit einem Objektiv photographierte, sondern direkt im Kontakt mit der empfindlichen Platte auf diese kopiert hat. Scheiner und andere Astronomen haben schließlich nicht das eigentliche Auflösungsvermögen, sondern die Verbreiterung der Sternabbildungen studiert, und hierbei gefunden, daß diese Erscheinung mindestens zum Teil im Wesen der photographischen Platte liegt.

Es ist klar, daß eine Platte, die sehr scharfe Abbildungen gibt, auch imstande ist, feine dicht nebeneinander stehende Linien besser zu trennen, als eine Schicht, die nur unscharf verlaufende Linien und Punkte abbildet. Wir sehen also, daß die Begriffe „Auf-

lösungsvermögen“ und „Schärfenwiedergabe“ einander ähnlich sind. In der Tat kann man leicht zeigen, daß bei Kenntnis der Güte der Schärfe auch in bezug auf die Fähigkeit der Platte eng benachbarte Linien zu trennen Schlüsse gezogen werden können.

Die „Schärfenwiedergabe“ einer Platte kann man durch eine Kurve, die den Verlauf der Schwärzung am Rande einer Scheibe oder Linie zeigt, andeuten. Die Steilheit dieses Verlaufes ist für die Güte der Schärfe maßgebend; bei einer ideal scharfen Zeichnung würde der Abfall der Schwärzung senkrecht nach unten verlaufen, während bei einem unscharfen Bilde ein allmählicher Übergang stattfindet. Die Tangente dieser Kurve soll mit dem Namen „Schärfenfaktor“ weiterhin bezeichnet werden.

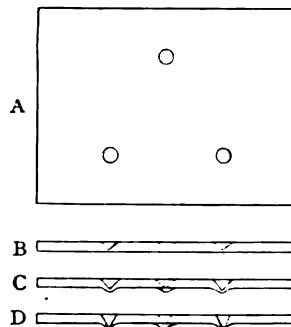
Zur Ermittlung des „Schärfenfaktors“ muß ein leuchtendes scharfes Scheibchen auf die Platte mittels eines Objektivs projiziert oder eine scharfe Öffnung darauf kopiert werden, und der Verlauf der Schwärzung bestimmt werden.

Sogar ein in der Tat nicht existierendes ideales Objektiv liefert statt eines Punktes ein durch Beugungserscheinungen bedingtes „Zerstreuungsscheibchen“, das verwaschene Ränder besitzt. Die in Praxis gebräuchlichen Objektive sind aber noch sehr weit von dem Ideal entfernt und erzeugen Scheibchen, deren Mitte sehr hell ist, die Helligkeit nach dem Rande allmählich abfällt; solch ein Lichtscheibchen kann man als „Lichtgebirge“ (im Sinne von SCHWERD)<sup>7)</sup> auffassen, dessen Höhe der Lichtstärke an der betreffenden Stelle entspricht.

### **Bestimmung des Schärfenfaktors.**

Durch die oben erwähnten Umstände scheiden die Objektive von der Verwendung für die Bestimmung des Schärfenfaktors aus und es bleibt nur der zweite Weg übrig, nämlich das direkte Kopieren einer scharfen Öffnung auf die zu untersuchende Platte. So einfach dieser Weg auch aussieht, so gefährlich ist er. Alle praktisch gebräuchlichen photographischen Platten sind (bis auf seltene Ausnahmen) auf gewöhnlichem Solinglase hergestellt, das keineswegs optisch plan ist. Die Schicht dieser Platte kommt also in der Tat mit der Öffnung gar nicht in Berührung, sondern ist durch einen wenn auch sehr kleinen von Fall zu Fall verschiedenen Luftabstand getrennt, der vielleicht im ganzen  $\frac{1}{100}$  mm beträgt. Dieser winzige Abstand genügt aber, wie vom Verfasser als Folgerung aus vielen Hunderten von mißlungenen Versuchen zuletzt fest-

gestellt wurde, um die durch Kopieren gefundenen Ergebnisse vollkommen zu vernichten. Es mußte deshalb ein Weg gefunden werden, um die empfindliche Schicht in wirkliche Berührung mit einer Öffnung zu bringen und zwar auch in den Fällen, wo Unebenheiten des Plattenglases vorhanden sind. Diese Aufgabe wurde auf die folgende einfache Weise gelöst. In eine Metallscheibe wurden drei konisch verlaufende Vertiefungen gebohrt, die nicht bis zur unteren Fläche der Platte durchdrangen (Figur 1 A). Diese Bohrungen waren in gleichen Abständen voneinander in Form eines Dreieckes angeordnet (Figur 1 B). Dann wurden die Bohrungen mittels einer Punze so in die Platte eingetrieben, daß auf der unteren

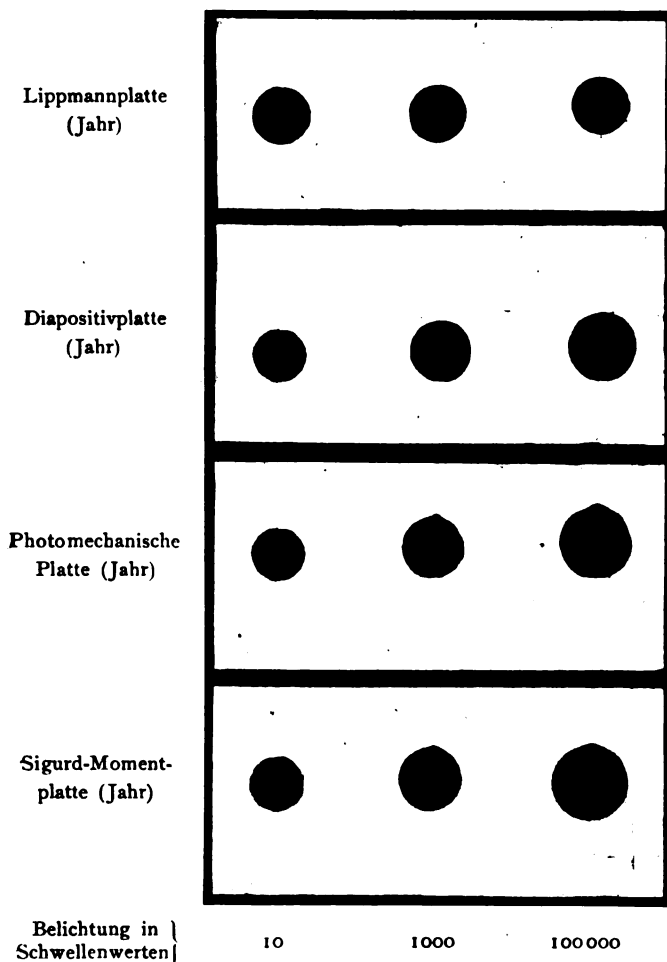


Figur 1.

Seite Erhebungen entstanden (Figur 1 C). Und schließlich wurden die Spitzen der konischen Bohrungen mit einem feinen Bohrer durchgebohrt, so daß nunmehr auf der unteren Seite der Platte drei Öffnungen entstanden, die aber über dem Grund erhaben lagen (Fig. 1 D). Wird nun auf diese Öffnungen eine wenn auch noch so unebene lichtempfindliche Schicht gelegt, so wird sie trotz dieser Unebenheit die Metallplatte an drei Öffnungen berühren, da eine Fläche auf drei hervorragenden Punkten eine Auflage finden muß.

Die durchgebohrte Platte bildete die Vorderwand einer kleinen Kassette, auf deren dem Lichte zugekehrten Fläche ein Graukeil<sup>6)</sup> aufgekittet wurde; seine Lichtdurchlässigkeit war so berechnet, daß das untere Loch zehnmal mehr Licht als mittlere und hundertmal mehr Licht als das obere beim Exponieren erhielt. Da die Öffnungen alle gleich groß waren, so entstanden beim einmaligen Belichten drei Scheibchen, deren Expositionen wie 1 : 10 : 100 sich verhielten. Nun wurde die Platte um ein kleines Stückchen (2—3 mm) in der Kassette verstellt und eine zweite gleich lange Exposition bei der-

selben konstanten Lichtquelle in einer 31,7 mal so großen Entfernung gemacht. So hatte man auf ein und derselben Platte Belichtungen von 1 bis 100000. Die geringste Belichtung (1) entsprach dem durch ein Vorversuch ermittelten Schwellenwerte der untersuchten

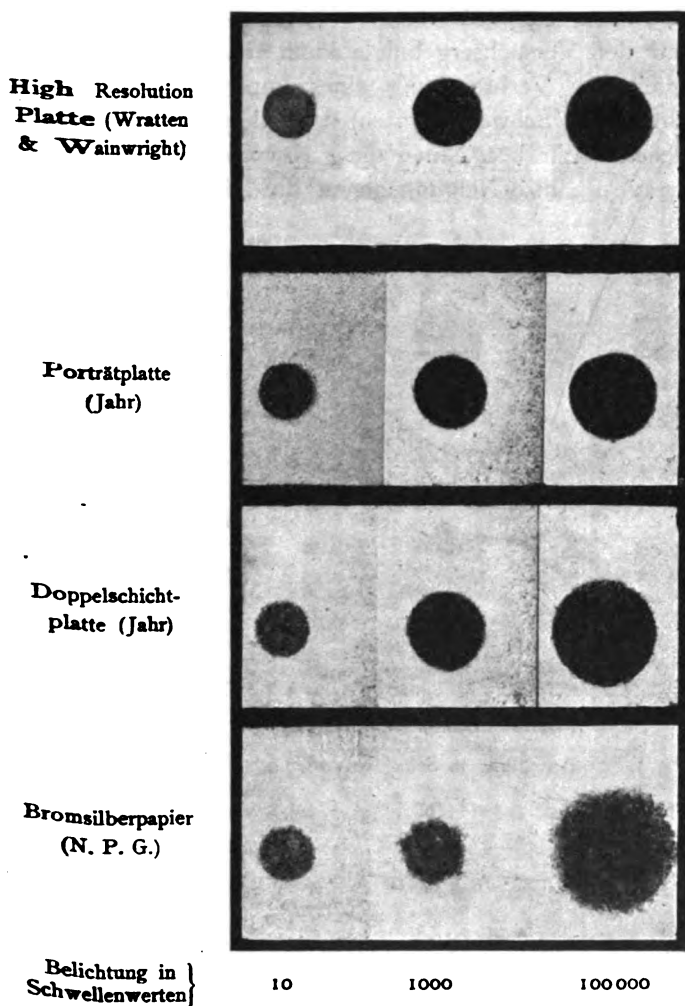


Figur 2 A.

Platte. Sämtliche Platten wurden durch Hinterguß vor Lichthof geschützt.

In den Figuren 2A, 2B sind einige typische Versuchsergebnisse in zwanzigfacher Vergrößerung abgebildet. Es sind nur die drei Belichtungen 10, 1000, 100000 (in Schwellenwerten) zur Abbildung herangezogen.

Mit Hilfe des beschriebenen Apparates kann man sich auch überzeugen, daß selbst ein geringer Raum zwischen der empfindlichen Schicht und der Öffnung genügt, um die Ergebnisse des Versuchs, ohne daß der Experimentator es merkt, zu verfälschen.



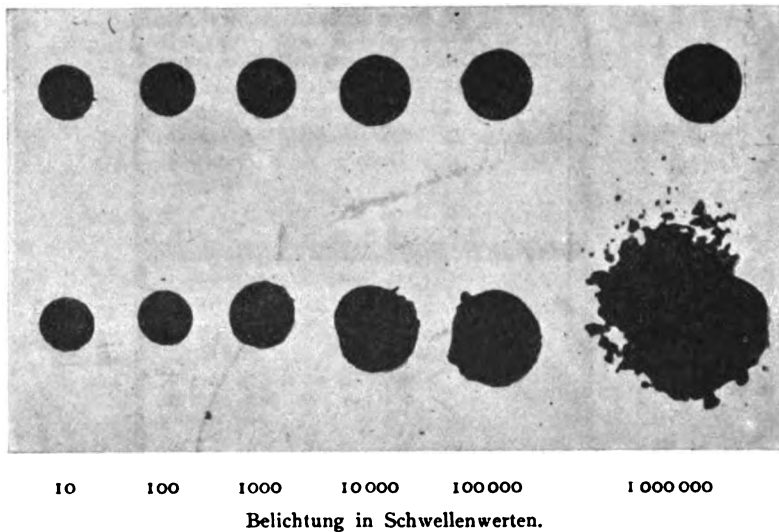
Figur 2 B.

Eine photomechanische Platte, die sonst sehr wenig zur Verbreitung der kopierten Scheibchen neigt, wurde einerseits wie gewöhnlich im wirklichen Kontakt mit den Öffnungen des Apparates exponiert (obere Reihe der Figur 3), andererseits aber die gleiche Zeit im Abstände von 0,015 mm belichtet (untere Reihe der Figur 3).



Dieser Abstand wurde durch Zwischenlegen eines Glimmerblättchens hervorgerufen. Bei kurzen Belichtungen (etwa bis zu 100 Schwellenwerten) macht sich ein Einfluß des mangelnden Kontaktes wenig bemerkbar, bei stärkeren Expositionen verbreitet sich dagegen das Scheibchen in einem außerordentlichen Maße.

Auf Grund der Versuchsergebnisse kann man in Kurvenform die Abhängigkeit der Verbreiterung eines kopierten Scheibchens von der Belichtung (in Schwellenwerten) darstellen. Dies ist in der Figur 4 geschehen. Wir bezeichnen diese Kurven mit dem Namen „Trübungskurven“; ihre Neigung gegen die Abszisse soll „Trü-



Figur 3.

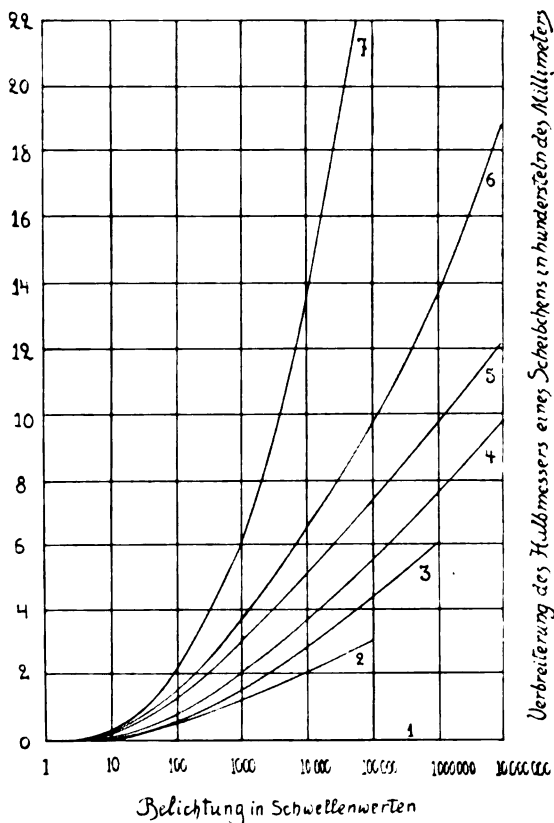
bungsfaktor“ genannt und mit dem Buchstaben  $\delta$  weiterhin bezeichnet werden.

Die Figur 4 läßt auf folgende Regeln schließen:

1. Bei kleinen Belichtungen (zwischen 1 und 10 Schwellenwerten) verhalten sich sämtliche Plattensorten in bezug auf den Trübungsfaktor fast gleich. Eine Verbreiterung des Scheibchens tritt bei diesen Belichtungen kaum ein.

2. Bei höheren Belichtungen (100 bis 10000 Schwellenwerte) hat der Trübungsfaktor einen konstanten für jede Platte besonderen Wert. Er gibt durch seine Zahl die Verbreiterung des Halbmessers

eines auf der betreffenden Platte kopierten Scheibchens (in Hundertsteln des Millimeters) bei einer Erhöhung der Belichtung auf den zehnfachen Wert an (z. B. von 100 auf 1000 Schwellenwerte). Diese Zahl soll „spezifischer Trübungsfaktor“ genannt werden.



Figur 4.

1. Lippmannplatte (Jahr)
2. Diapositivplatte (Jahr)
3. Photomechanische Platte (Jahr)
4. Sigurd-Momentplatte (Jahr)
5. Porträtplatte (Jahr)
6. Doppelschichtplatte (Jahr)
7. Bromsilberpapier (N. P. G.)

3. Bei außerordentlich hohen Belichtungen (100000 Schwellenwerte und darüber) nimmt die Größe des Trübungsfaktors zu. Das Scheibchen verbreitert sich in diesem Gebiete der Exposition also ganz besonders stark.

**Spezifischer Trübungsfaktor verschiedener Emulsionen**  
(als Mittel aus mehreren Versuchen).

Lippmannplatten . . . . .	0,0
Diapositivplatten (Jahr) . . . . .	0,7
Photomechanische Platten (Jahr) . . . . .	1,1
Hochempfindliche Platten (Agfa) . . . . .	1,8
Doppelschichtplatten (Jahr) . . . . .	2,5
Bromsilberpapier (N. P. G.) . . . . .	4,0

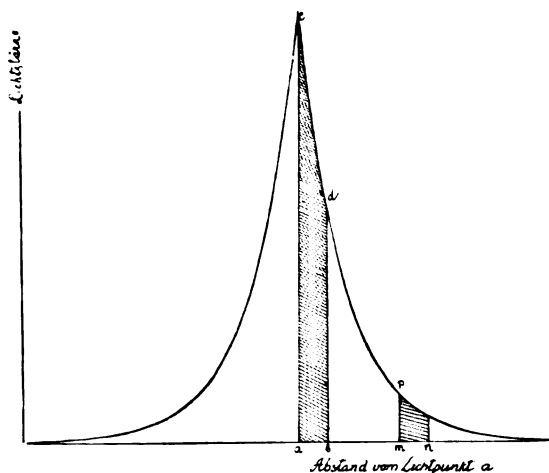
Es ist leicht zu zeigen, daß die Trübungskurve die Beziehung zwischen dem Abstände vom Rande der kopierten Öffnung und der Stärke des innerhalb der Schicht durch Reflexion und Beugung zerstreuten Lichtes darstellt. Scheiner hat diese Tatsache bereits festgestellt<sup>8)</sup> und eine Formel aufgestellt, die die oben angegebene logarithmische Beziehung zwischen dem Halbmesser des Scheibchens und der Exposition zeigt:  $\lg \frac{t_0}{t_1} = \alpha(r_0 - r_1)$ , wo  $t_0, t_1$  die Expositionen und  $r_0, r_1$  die Durchmesser der hierbei erhaltenen Scheibchen bedeuten.

Diese Formel ist insofern nicht richtig, als mit  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient der empfindlichen Schicht bezeichnet wird. Danach müßte eine Schicht, die fast gar kein Licht absorbiert (z. B. eine kornlose Lippmannplatte) eine ganz besonders starke Verbreiterung der Scheibchen aufweisen. Daß dies nicht der Fall ist, beweisen die Kurven der Figur 4.

Die Größe  $\alpha$  ist deswegen nicht als von der Absorption, sondern von der Trübung der Schicht abhängig aufzufassen. Ihre Reziproke stellt das Verhältnis zwischen dem in der Schicht zerstreuten und dem auffallenden Lichte dar und ist oben „Trübungsfaktor“ genannt worden. Da sie rein optischer Natur ist, so muß sie vollständig unabhängig von der Entwicklungszeit und der sonstigen Behandlung der Platte nach der Belichtung sein. Diese Forderung ist durch mehrere Versuchsreihen<sup>9)</sup> bewiesen worden. Man kann also den „spezifischen Trübungsfaktor“ als eine der betreffenden Emulsion eigentümliche und für die Verbreiterung des Bildes während der Belichtung maßgebende physikalische Konstante bezeichnen.

Es bleibt nur noch nachzuweisen, daß der Wert des „Trübungsfaktors“ unabhängig von der Größe der kopierten Öffnung ist. In der Figur 5 ist die Lichtverteilung innerhalb der Schicht skizziert, wobei angenommen worden ist, daß die primäre leuchtende Stelle

die Größe eines mathematischen Punktes hat. Es ist leicht zu sehen, daß bei einer ausgedehnten leuchtenden Fläche das von jedem Flächenelement ausgehende zerstreute Licht sich summieren muß. Bei einem größeren leuchtenden Flächenelement  $ab$  wird deshalb die Lichtstärke im Abstände  $am$  vom Rande der leuchtenden Fläche nicht  $p m$  (wie es beim mathematischen Leuchtpunkt der Fall war), sondern das Integral  $n p m$  sein. Die Stärke des zerstreuten Lichtes wächst also bei Vergrößerung der kopierten Öffnung. Diese Zunahme ist jedoch sehr unbedeutend, wenn man die aller-



Figur 5.

kleinsten Öffnungen nicht in Betracht zieht, da das zerstreute Licht auch in einem ungünstigen Falle sehr rapid in der Stärke abnimmt und somit das Integral der Lichtstärken sich nur wenig vergrößern kann. Zudem ist die Abnahme der Lichtstärken fast genau logarithmisch; da die Integralkurve einer logarithmischen Kurve ebenfalls eine logarithmische Kurve ist, so ändert sich also der Trübungsfaktor in diesem Falle überhaupt nicht. Besonders angestellte Versuchsreihen haben die Unabhängigkeit des Trübungs faktors von der Öffnungsgröße zwischen 0,3 und 1,8 mm bewiesen.<sup>9)</sup>

#### Beziehungen zwischen der Schärfe kurve und dem Trübungs faktor.

Zwischen der Gestalt der Schärfe kurve und dem Werte des Trübungs faktors besteht eine sehr einfache Beziehung. Der Wert des Trübungs faktors gibt die Verteilung des Lichtes innerhalb der

empfindlichen Schicht an. Diese Lichtverteilung wird in eine bestimmte Schwärzungsverteilung nach Maßgabe der charakteristischen Kurve der betreffenden Emulsion umgewandelt. Bezeichnen wir wie früher den Schärfenfaktor mit  $S$ , den Abstand vom Rande eines Scheibchens mit  $R$ , den Logarithmus der Lichtstärke mit  $\lg J$ , die Schwärzung mit  $D$ , den Trübungsfaktor mit  $\delta$ , so ist:  $\delta = -\frac{dR}{d\lg J}$ .

Aus der charakteristischen Kurve der betreffenden Emulsion folgt ohne weiteres:  $\gamma = \frac{dD}{d\lg J}$ , wo  $\gamma$  (die Tangente der Kurve) der sog. „Entwicklungsfaktor“<sup>(10)</sup> ist. Den Schärfenfaktor haben wir bereits als Tangente der Schärfenkurve (des Verlaufes der Schwärzung) am Rande des Scheibchens definiert, d. h.:  $S = -\frac{dD}{dR}$ . Aus diesen drei

Beziehungen folgt ohne weiteres:  $S = \frac{\gamma}{\delta}$ . In Worten: Die Schärfe (der Schärfenfaktor) einer Platte ist dem Entwicklungsfaktor dividiert durch den Trübungsfaktor gleich. Dieser Satz gestattet praktisch wichtige Folgerungen zu ziehen, und zwar:

1. Die Schärfe am Rande eines Punktes (einer Linie oder einer Fläche) ist bei derjenigen Plattensorte am größten, die den kleinsten Trübungsfaktor und den größten Entwicklungsfaktor besitzt.
2. Zwei Plattensorten können den gleichen Grad der Schärfe besitzen, wenn das Verhältnis ihres Entwicklungsfaktors und ihres Trübungsfaktors dasselbe ist.
3. Für die Güte der Schärfe ist es sehr vorteilhaft, wenn der Trübungsfaktor sehr klein oder der Entwicklungsfaktor möglichst groß ist.

So besitzt z. B. die Lippmannplatte eine ausgezeichnete Schärfe am Rande der kopierten Figuren, da ihr Trübungsfaktor unmeßbar klein ist, so daß der schlechte Einfluß ihres kleinen Entwicklungsfaktors nichts schadet (sie hat eine recht flauere Gradation). Andererseits läßt die Schärfe am Rande von Linien, die auf Bromsilberpapier kopiert sind, viel zu wünschen übrig, was sich leicht dadurch erklärt, daß der Trübungsfaktor dieses Papiers groß ist und der gute Einfluß ihrer steilen Gradation nicht ausreicht, um ein genügend großes Verhältnis der beiden Faktoren zu erzielen. Schließlich kann man erwarten, daß solche photographische Schichten, die einen großen Entwicklungs- und einen kleinen Trübungsfaktor haben, wie z. B. die hart arbeitenden photomechanischen Platten, recht gute Randschärfe aufweisen, eine Erwartung, die vom Versuch vollkommen bestätigt wird.

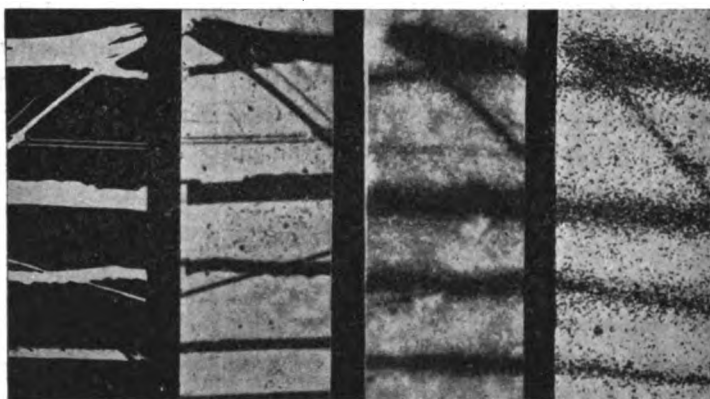
Diese Folgerungen gelten natürlich vor allem dort, wo der Trübungsfaktor für die einzelnen Plattensorten verschieden ist, also bei hohen Belichtungen. Es bleibt noch zu untersuchen, wie die Schärfe sich in denjenigen Gebieten der Exposition verhalten wird, wo für alle Plattensorten der Trübungsfaktor gleich, und zwar außerordentlich klein ist. Wir haben bereits gesehen, daß bei kleinen Belichtungen (Figur 4) alle Trübungskurven sehr flach verlaufen. Demgemäß müßte man erwarten, daß nach der Folgerung 3 bei kurzen Expositionen die Schärfe für alle Platten den gleichen und zwar einen recht hohen Wert haben wird.

### **Auflösungsgrenze.**

Man müßte eigentlich erwarten, daß bei niedrigen Belichtungen, wo das nach den Seiten innerhalb der empfindlichen Schicht zerstreute Licht noch nicht ausreicht, um die benachbarten Körner entwicklungsfähig zu machen, und bei solchen feinen Kopieröffnungen, die nur ein Korn oder einige wenige Körner bedecken, der entwickelte Eindruck nicht über die Größe dieses Kornes oder der Gruppe von Körnern hinausgehen darf. In diesem Sinne hat Wadsworth<sup>2)</sup> das Auflösungsvermögen definiert. Auch nach den oben entwickelten Anschauungen muß dieselbe Erwartung ausgesprochen werden. Bei diesen kurzen Belichtungen arbeiten wir sozusagen im Anfang der Trübungskurve, wo sie ganz flach verläuft und wo deswegen überhaupt keine Verbreiterung der kopierten Öffnung möglich ist. Wenn wir nun mit dem Worte „Auflösungsgrenze“ den kleinsten auf der betreffenden Platte herstellbaren Durchmesser eines Scheibchens oder die kleinste herstellbare Breite einer kopierten Linie bezeichnen, so muß eigentlich diese Auflösungsgrenze der Korngröße, die der untersuchten Platte eigen ist, entsprechen. Ein „Auflösungsvermögen“ im Sinne von Mees oder von Scheffer, die unter dieser Bezeichnung den kleinsten durch die Platte trennbaren Abstand verstehen, würde also gar nicht existieren oder besser gesagt, würde mit der Korngröße identisch sein.

Um diese wichtige Frage zu untersuchen, mußte eine Möglichkeit geschaffen werden, außerordentlich feine Linien in der Größe eines Kornes auf die Platte zu kopieren. Es wurde der folgende Weg gewählt: Ein Stückchen eines Spiegels wurde auf der Rückseite vom Lack befreit und die Silberschicht mit Hilfe von Schmirgelpapier mit einer Unzahl von außerordentlich feinen in Silber ein-

geritzten Strichen versehen. An diese Silberfläche wurden dann biegsame lichtempfindliche Schichten (z. B. Films auf Zelluloid glänzendes empfindliches Papier) mit einer kräftigen Schraube unter Zwischenschaltung eines Gummistopfens angepreßt und durch



Geritzter  
Spiegel  
(Negativ)

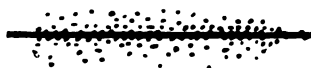
Auskopier-  
Diapositiv-  
folien (Sann)

Bromsilber-  
papier  
(N. P. G.)

Kodakfilm

Figur 6.

die Silberschicht belichtet. Die Ergebnisse einer Versuchsreihe sind in der Figur 6 in hundertfacher Vergrößerung abgebildet. Man sieht<sup>12)</sup>, daß die kornlose Auskopieremulsion auch die allerfeinsten Striche wiedergegeben hat, daß das Bromsilberpapier eine einigermaßen getreue Kopie der geritzten Fläche gab, daß aber auf dem hochempfindlichen Kodakfilm die feineren Striche überhaupt nicht



Figur 7.

zu sehen sind, während die gröberen in einer eigentümlichen auf der Figur 7 skizzierten Weise sich gestaltet haben. Das Korn ist hier nur zum Teil längs der kopierten Linie angeordnet, zum Teil aber liegt es in einem kleineren oder größeren Abstände von der Linie. Dieser Befund erinnert stark an die vor einigen Jahren von Scheffer<sup>11)</sup> gefundene Tatsache, daß das entwickelte Korn einer Bromsilberplatte oft an einer anderen Stelle sich befindet, als die der Belichtung ausgesetzt gewesene. Es ist naheliegend den Grund

dieser Erscheinung in den Entwicklungsvorgängen zu suchen. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß entwickelbar gemachte oder bereits anentwickelte Körner später etwa durch Nachwirkung die benachbarten Körner anstecken und sie ebenfalls entwickelbar machen. Um diese Möglichkeit zu prüfen, mußte die Wirkung des Lichtes ausgeschlossen werden und die Körner auf irgend eine andere Weise entwickelbar gemacht werden. Dies ist durch „Scherung“, d. h. einen mechanisch ausgeübten Druck auf Bromsilber zu erzielen.

Eine hochempfindliche Platte wurde mit einem Stückchen Schmirgelpapier genau in derselben Weise geritzt, wie es früher mit dem Spiegel geschehen ist, und danach ohne zu belichten entwickelt. Wäre die oben beschriebene und abgebildete (Figur 7) unregelmäßige Ausbreitung der Linie auf einen Entwicklungsvor-



Figur 8.

gang zurückzuführen, so müßte sie auch jetzt eintreten. Wie die hundertfache Vergrößerung der geritzten und entwickelten Platte (Figur 8) zeigt, ist dies nicht der Fall. Die geritzte Linie ist dicht mit Korn besetzt, eine seitliche Ausbreitung findet nicht statt. Es mußte also nach einem anderen Grunde gesucht werden, und dieser ist in der verschiedenen Lichtempfindlichkeit der einzelnen Körner einer hochempfindlichen Emulsion gefunden.

Wie bekannt, werden solche Emulsionen durch „Reifen“ hergestellt, wobei die größeren Körner auf Kosten der kleineren wachsen. Vor dem Gießen der Platten werden meistens verschieden empfindliche Emulsionen gemischt, um eine gute Gradation der Platte zu erhalten. Diese Umstände bewirken, daß in einer fertigen Schicht Körner verschiedener Empfindlichkeit bunt durcheinander liegen und es ist zu erwarten, daß beim Kopieren dicht unter einer geritzten durchsichtigen Linie einige sehr empfindliche und andere wenig empfindliche Körner sich befinden. Andererseits ist es unbedingt anzunehmen, daß in der Nachbarschaft zwischen den im Schatten liegenden Körnern einige von besonders hoher Empfindlichkeit zufällig vorhanden sind. Obwohl im Schatten nur das schwache



zerstreute Licht wirksam ist, während unter der durchsichtigen Linie das direkte starke Licht auf die Körner einwirkt, müssen oft die im Schatten liegenden Körner infolge ihrer zufällig größeren Empfindlichkeit schneller angegriffen werden, als die stärker beleuchteten. So erklärt sich ungezwungen die Beobachtung Scheffers und die oben beschriebene Erscheinung, daß das entwickelte Korn nicht dort liegt, wo die Lichtwirkung stattfand, sondern in der Nachbarschaft. Bei weniger empfindlichen Emulsionen ist die Verschiedenheit in der Empfindlichkeit der einzelnen Körper gering, bei kornlosen ist solche selbstverständlich gar nicht vorhanden. Aus diesem Grunde ist die Auflösung bei kornlosen Emulsionen so hervorragend gut, wie die Figur 6 deutlich zeigte.<sup>12)</sup>

Schließlich wäre zu untersuchen, ob irgend eine Beziehung zwischen den beiden oben ermittelten Eigenschaften der photographischen Schichten: dem „Trübungsfaktor“ und der „Auflösungsgrenze“ besteht. Diese Frage ist auf Grund theoretischer Überlegungen und praktischer Versuche zu verneinen. Erstens liegt die den Trübungsfaktor bestimmende Ursache in der Anordnung des Kornes in der Schicht, sowie in der Dicke der Schicht, während für die Auflösungsgrenze in erster Linie der „Verschiedenheitsgrad“ in der Empfindlichkeit der einzelnen Körner, sowie (in dem Falle, wenn das Korn durchweg eine Empfindlichkeit besitzt) die Größe des Kornes selbst bestimmend ist. Außerdem lehren aber die ausgeführten Versuche, daß beide Eigenschaften durchaus nicht identisch sind. Das Bromsilberpapier, welches den größten Trübungsfaktor von allen untersuchten Schichten hatte (vgl. Figur 4), erwies sich bei der Prüfung auf die Auflösungsgrenze als in erster Linie hinter den kornlosen Auskopierfolien stehend. Dieses ein Beispiel zeigt schon deutlich, daß man niemals das Auflösungsvermögen als eine bestimmte Eigenschaft der Platte ansehen darf, sondern, daß immer die beiden ermittelten Eigenschaften „Trübungsfaktor“ und „Auflösungsgrenze“ getrennt behandelt werden müssen. Erst dann werden aus den theoretischen Auseinandersetzungen die nötigen praktischen Folgerungen gezogen werden können.

### **Praktische Folgerungen.**

1. In allen Fällen, wo mit einem gewöhnlichen oder schlechten Objektiv möglichst scharfe Aufnahmen erzielt werden sollen, muß darauf geachtet werden, daß ein Negativ von möglichst steiler

Gradation hergestellt wird. Zu diesem Zwecke muß eine hart arbeitende Emulsion und lange Entwicklungszeit angewandt werden. Dieselbe Maßnahme wird auch dort gute Dienste leisten, wo das Objektiv zwar hochwertig ist, aber die Abbildung durch Filter, Prismen u. dgl. verschlechtert wird. Das Auflösungsvermögen der Platte spielt in all diesen Fällen keine Rolle, da die von der optischen Ausrüstung herrührende Unschärfe die anderen Ursachen der mangelnden Schärfe bei weitem übertrifft.

2. Wird zum Photographieren ein erstklassiges Objektiv angewandt und nur die Mitte des Bildes verwertet, wo die Fehler des Strahlenganges verhältnismäßig gering sind, so muß von Fall zu Fall verschieden verfahren werden:

a) Falls sehr feine Strukturen, z. B. eng benachbarte Linien oder Punkte, feine Zeichnungen, verkleinerte Landkarten usw. photographiert werden, wo alle hellen Stellen des Bildes dieselbe Lichtstärke besitzen, so braucht man auf den Trübungsfaktor nicht zu achten. Bei Anwendung recht kurzer Expositionen kommt der Einfluß der Verbreiterung von den einzelnen Strichen und Punkten (Trübungsfaktor), wie oben ausführlich dargelegt, nicht zur Geltung. Eine ganz besonders wichtige Rolle spielt dagegen in diesen Fällen die Auflösungsgrenze der betreffenden Plattensorte.

b) Besonders schwierig gestalten sich dagegen die Aufnahmen, wo feine Punkte oder Linien verschiedener Lichtstärke dicht nebeneinander abgebildet werden müssen.

Solche Fälle treten z. B. immerwährend in den Sternaufnahmen und bei der Spektrographie ein. Hier liegen Punkte oder Linien, deren Lichtstärken oft außerordentlich verschieden sind (z. B. wie 1:100000) dicht zusammen, so daß der Einfluß des Trübungsfaktors alle anderen Ursachen übertrifft. Kurze Expositionen sind ausgeschlossen, da der lichtschwächere Punkt dann nicht abgebildet werden kann; bei genügend langen Belichtungen wird die Verbreiterung des Scheibchens bereits derart stark, daß der lichtschwache Punkt schon innerhalb des großen vom lichtstarken Punkte herrührenden Scheibchens sitzt und also auch jetzt nicht wahrgenommen werden kann. Es müssen also Platten angewandt werden, die einen möglichst geringen Trübungsfaktor besitzen ohne Rücksicht auf ihre Auflösungsgrenze.

3. Zurzeit vereinigen allein die photomechanischen und Diapositivplatten einen verhältnismäßig geringen Trübungsgrad mit einer guten Auflösungsgrenze. Ihre Lichtempfindlichkeit ist aber

sehr gering. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß es der Technik gelingen wird auch bei hochempfindlichen Platten die oben ermittelten Eigenschaften soweit zu verbessern, daß eine gute Auflösung bei kurzen wie auch bei langen Expositionen erreicht werden kann.

### **Zusammenfassung.**

Es wurde festgestellt, daß das Vermögen der photographischen Platten, feine Details wiederzugeben, nicht durch Angabe einer Zahl — des Auflösungsvermögens — bestimmt werden kann.

Es müssen zwei voneinander unabhängige Eigenschaften unterschieden werden: der Trübungsfaktor, der als Maß der optischen Trübung der empfindlichen Emulsion angesehen werden kann und die Auflösungsgrenze, die wahrscheinlich von dem Grad der Verschiedenheit in der Lichtempfindlichkeit von einzelnen Körnern der Emulsion abhängt.

Es wurden Methoden ausgearbeitet zur zahlenmäßigen Bestimmung des Trübungsfaktors und zur relativen Ermittlung der Auflösungsgrenze.

### **Anmerkungen.**

- 1) Fery, C. R. **126**. 890. 1898.
- 2) Wadsworth, Astrophys. J. **3**. 188, 1896.
- 3) Scheiner, Photographie der Gestirne, Leipzig 1897.
- 4) Wolf, Astron. Nachr. **126**. 81.
- 5) Mees, Proc. Roy. Soc. (A.) **83**. 10. 1909.
- 6) Scheffer, Phot. Korr. **47**. 430. 1910.
- 7) Schwerd, Beugungserscheinungen. Mannheim 1835.
- 8) Goldberg, Diese Zeitschrift **10**. 238. 1911.
- 9) Eine ausführlichere Darstellung der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit erscheint an anderen Orte.
- 10) Vgl. Sheppard und Mees, Diese Zeitschrift **3**. 315. 1905.
- 11) Scheffer, Ber. d. deutsch. Physik. Ges. **5**. 490. 1907.
- 12) Die autotypischen Reproduktionen geben die Feinheiten der Originale nur in beschränktem Maße wieder.

Leipzig, Kgl. Akademie für graphische Künste  
und Buchgewerbe.

(Eingegangen am 4. November 1912)

## Über Photodromie.

(Nach zum Teil von Herrn cand. H. Stintzing ausgeführten Versuchen.)

Von

Karl Schaum.

Mit 2 Figuren.

In der Literatur finden sich verschiedene Angaben, nach denen durch Belichtung die Adsorption des Dispersums aus dispersen Systemen an den Gefäßwänden beeinflusst, Kristallisationen aus Dämpfen und Lösungen begünstigt und Konzentrationsverschiebungen hervorgerufen werden sollen. Wir wollen diese Erscheinungen ohne Rücksicht auf ihren etwaigen Mechanismus, unter Verallgemeinerung einer von G. Quincke<sup>1)</sup> eingeführten Bezeichnung, als **Photodromie** zusammenfassen; findet im Lichtfeld eine Erleichterung der Abscheidung bzw. eine Anreicherung des Stoffes statt, so handelt es sich um positive Photodromie; findet dagegen eine Erschwerung der Abscheidung bzw. eine Verarmung an Stoff statt, so haben wir es mit negativer Photodromie zu tun.

### I. Photodrome Adsorption.

G. Quincke<sup>1)</sup> beobachtete bei der Klärung trüber Flüssigkeiten Photodromie der Flocken, und zwar positive bei der Sedimentation der Suspensionen von Ruß, Lycopodium u. a., sowie bei der Abscheidung des Silbers aus Versilberungsflüssigkeit; negative bei der künstlichen Klärung von Kaolin-, Tusche-, Gummigutt- usw. Suspensionen. H. Siedentopf<sup>2)</sup> fand positive Photodromie bei kolloider Goldlösung, J. Amann<sup>3)</sup> bei Jodlösungen in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ , Benzol u. a. Bei den Versuchen von Quincke und von Siedentopf lagen von vornherein trübe Medien bzw. kolloide Lösungen vor; mehrere der von Amann untersuchten, nahezu gesättigten Jodlösungen waren dagegen molekulardispers; im Licht trat zunächst die Bildung einer kolloiden „Photophase“ ein, was wahrscheinlich auf die Spaltung von Additionsverbindungen zurückzuführen ist.

Quincke nimmt an, daß vornehmlich die Erwärmung der schwebenden Teilchen und die dadurch hervorgerufene Bildung von Luftblasen, von Wirbelbewegungen u. a. die Ursache der photodromen Bewegung sind. Es ist aber auch in vielen Fällen wahrscheinlich, daß entsprechend den Auffassungen von Wo. Ostwald, Amann u. a. lichtelektrische Vorgänge, welche die zwischen Dis-

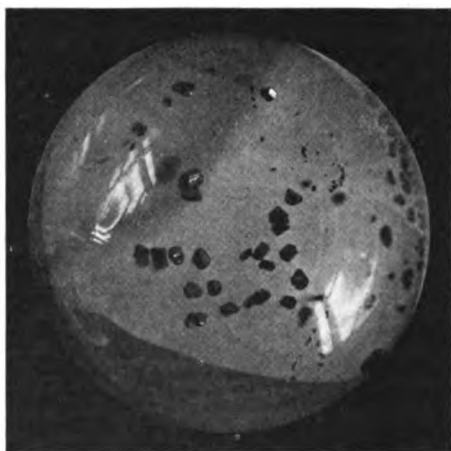
persum und Dispergens bestehende Doppelschicht aufheben, sowohl die Flockung wie auch die Adsorption an den Gefäßwänden begünstigen.

## II. Photodrome Kristallisation.

Die ältesten Angaben über Photodromie betreffen den sogenannten „Heliotropismus“ bei der Kristallisation aus Dämpfen und Lösungen. Was die Kristallisation aus Dämpfen betrifft, z. B. die bekannte Sublimation des Kampfers (Fig. 1), des Jods (Fig. 2) u. a. nach den belichteten Seiten des Gefäßes, so habe ich vor längerer



Figur 1.



Figur 2.

Zeit gezeigt,<sup>4)</sup> daß der ohne besondere Vorsichtsmaßregeln in kurzer Zeit auftretende Effekt nur der Wirkung von kalten Luftströmen zuzuschreiben ist. Schließt man jede Luftkonvektion sorgfältig aus, etwa indem man die Flasche in einen Thermostaten mit Glaswand einstellt, so unterbleibt die heliotrope Sublimation; würde sie unter solchen Bedingungen erfolgen, so müßte man annehmen, daß eine photodrome Konzentrationserhöhung des Dampfes (vgl. Abschnitt III) einträte, oder daß durch Belichtung der Dampfdruck der festen Phase vermindert würde (was ausgeschlossen erscheint). Die „heliotrope“ Sublimation tritt bei kurzen (stunden- bzw. wenige Tage dauernden) Expositionen an freier Luft nicht nur in durchsichtigen,

sondern auch in undurchsichtigen Gefäßen auf; ist die Flasche nur auf der dem Licht zugekehrten Seite undurchsichtig gemacht, so erfolgt die Sublimation doch nach dieser Richtung, also gerade im Dunkeln, da diese Seite den vom Fenster her kommenden kalten Luftströmungen besonders ausgesetzt ist. Es sei bemerkt, daß man bei solchen Versuchen sehr schön ausgebildete Kristalle erhalten kann, wie Fig. 2 zeigt (Vakuumsublimation von Jod; die Kristalle haben oft eine Kantenlänge von  $\frac{3}{4}$  cm und mehr).

Nun liegen aber Versuche von P. N. Raikow<sup>5)</sup> vor, welche diesen Forscher zu der Ansicht gebracht haben, daß ein „Heliotropismus“ bei der Kristallisation aus Dämpfen tatsächlich vorliegt. Die Versuchsgefäße standen bei den Raikowschen Beobachtungen im Freien auf einem nach Süden gelegenen Fensterbrett; die Exposition erstreckte sich meist über mehrere Monate; es zeigte sich stets eine Kristallisation an der am längsten vom Sonnenlicht getroffenen Seite der Gefäße; an undurchsichtig gemachten Stellen blieb die Kristallisation ganz aus oder war doch nur sehr geringfügig. Bei dieser Versuchsanordnung wirken die an der Hauswand aufsteigenden warmen Luftströme, die nächtliche Ausstrahlung, die Wärmeleitung u. a. in schwer zu übersehender Weise mit; auch scheint es nicht ausgeschlossen, daß durch sehr lange Einwirkung des Sonnenlichtes die Oberfläche des Glases in einer der Kristallabscheidung günstigen Weise verändert wird; wie außerordentlich wesentlich die Beschaffenheit der Gefäßwand für die Aufhebung metastabiler Zustände ist, habe ich früher gezeigt;<sup>6)</sup> immerhin scheinen mir die Tatsachen beachtenswert und eine genaue Untersuchung der Erscheinung unter Vermeidung von Temperaturdifferenzen (Einstellen der Beobachtungsgefäße in eine langsam sich abkühlende Wassermasse) notwendig. — Aus der Form des Sublimates (vgl. Fig. 1) einen bindenden Schluß zu ziehen, war bei den bisherigen Versuchen nicht möglich.

Hinsichtlich der „Photokristallisation“ aus Lösungen, die der aus Dämpfen usw. analog sein dürfte, sind M. Trautz und A. Anschütz<sup>7)</sup> zu keinem ganz definitiven Ergebnis gekommen, sehen aber die Wärmewirkung als wesentliches Moment an.

### III. Photodrome Konzentrationsverschiebung.

Von Fitzgerald war theoretisch abgeleitet worden, daß der Maxwell-Bartolische Strahlungsdruck bei Gasen und Dämpfen proportional dem Absorptionsvermögen des Gases sein muß, was

P. Lebedew<sup>8)</sup> vor wenigen Jahren experimentell bestätigen konnte. Da in einer absorbierenden Gas- oder Dampfschicht ein Strahlungsgefälle vorhanden ist, die in der Tiefe liegenden Molekeln also einem geringeren Strahlungsdruck ausgesetzt sind, muß die mitführende Wirkung der Strahlung eine Konzentrationsverschiebung zur Folge haben. R. Schenck<sup>9)</sup> hat kürzlich, indem er mit Bancroft den hellen und den dunklen Teil des Systemes als verschiedene Phasen betrachtete, durch Anwendung des Verteilungssatzes auf das System: Dampf<sub>hell</sub> — Dampf<sub>dunkel</sub> theoretisch die Wahrscheinlichkeit von photodromen Konzentrationsverschiebungen abgeleitet. Experimentelle Beobachtungen über photodrome Konzentrationsverschiebung an Gasen und Dämpfen liegen noch nicht vor (Lebedew hat den Gesamtstrahlungsdruck gemessen). Es ist aber von Alefeld<sup>10)</sup> ein möglicherweise hierhergehöriger Effekt an Lösungen beschrieben worden, mit dessen Deutung ich seit längerer Zeit beschäftigt bin.

Alefeld hat vorwiegend an Lösungen von harzsauren Salzen (Resinaten) in organischen Solventien, aber auch an einigen anderen Systemen den positiven photodromen Effekt der Konzentrationsverschiebung konstatiert. Meist wurde die Stoffanreicherung optisch festgestellt, nachdem die streifenweise belichteten Schichten auf der Glasunterlage eingebrannt worden waren; die belichteten Streifen zeigten dann eine stärkere Schwärzung infolge größerer Aschenmenge. Bei einer Lösung von Silberresinat wurde sie auch direkt nach dem Belichten durch quantitative Analyse nachgewiesen.

Alefeld nimmt an, daß der Effekt bei allen Lösungen auftritt, die sich in gleichmäßig aufgestrichener Schicht amorph und ohne Ausscheidung eintrocknen lassen und in diesem Zustande keine zu große innere Reibung besitzen. Da solche Lösungen meist Systeme von ziemlich kompliziertem kolloidem Charakter darstellen, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn cand. H. Stintzing nach möglichst einfach konstituierten Versuchslösungen gesucht, die direkt ohne vorbereitende Manipulationen, wie Aufstreichen und Eintrocknen, und ohne weitere Prozeduren, wie Einbrennen oder analytische Bestimmungen, photodrome Konzentrationseffekte erkennen lassen. Es schien ferner notwendig, alle störenden Nebeneinflüsse, wie Verdunstung usw., auszuschalten, bzw. in ihrer Wirkungsweise genau zu erforschen. Als besonders geeignet erwiesen sich die Lösungen einiger farbiger anorganischer und organischer Stoffe in Flüssigkeiten mit großer innerer Reibung, wie Glyzerin, geschmolzener Paraffin u. a.;

sie ließen beim Belichten unter einer Silhouette Farbvertiefung, bisweilen partielles Auskristallisieren, an den betreffenden Partien erkennen.

Zur Hervorbringung des Effektes können Sonnenlicht, diffuses Tageslicht und künstliches Licht dienen; die spektrale Wirksamkeit der Strahlung entspricht im allgemeinen der Absorption der Lösung, doch ist bemerkenswerterweise die Wirkung im Ultraviolett am intensivsten und bei einigen Stoffen auf dieses Gebiet beschränkt.

Alefeld hat bereits beobachtet, daß totale Belichtung keine oder nur geringe Veränderung der Lösung hervorbringt, partielle Bestrahlung dagegen starke Effekte bewirkt und daß eine auf solchem Wege erzielte Veränderung im Dunkeln nicht zurückgeht, aber durch nachfolgende partielle oder totale Belichtung modifiziert, bzw. aufgehoben werden kann. Diese Tatsachen sind auch unter Ausschluß aller eventuell störenden Nebeneinflüsse (vgl. besonders unter 4.) zu beobachten: Wird in einer völlig gefüllten und fest verschlossenen Küvette (also unter Vermeidung jeglicher Verdunstung) eine Partie der Versuchslösung durch Bestrahlung dunkler gefärbt, so ändert sich das Aussehen des Systemes im Dunkeln selbst innerhalb mehrerer Tage nicht merklich: der verdunkelte Teil wird aber aufgehellt, wenn bei einer zweiten gleichstarken Belichtung er selbst dunkel gehalten, eine angrenzende, vorher unbelichtete Partie jedoch bestrahlt wird.

Genaue quantitative Methoden zum Nachweis der Konzentrationsänderung sind in der Ausarbeitung begriffen und sollen später beschrieben werden. Es mag hier zunächst erörtert werden, inwieweit eine Farbvertiefung Konzentrationserhöhung vortäuschen und inwieweit letztere durch andere Einwirkungen als Belichtung auch hervorgebracht werden kann.

1. *Photochemische Wirkungen.* Zahlreiche Stoffe werden im Licht durch Oxydation resp. Reduktion so verändert, daß eine Vertiefung der Farbe eintritt; selbst bei „ausbleichenden“ Farbstoffen erfolgt, wie ich in Gemeinschaft mit Herrn K. Gebhard<sup>11)</sup> gezeigt habe, oft zunächst ein Dunklerwerden. Auch Änderungen des Solvationszustandes (Amann), der Hydrolyse (Kohlrausch) u. a. können zu einer Farbvertiefung führen. Derartige photochemische Wirkungen können für das Phänomen jedoch nicht ausschlaggebend sein, wenn vornehmlich nur differenzierte Bestrahlung den Effekt hervorbringt und umkehrt.

2. *Kolloidchemische Wirkungen.* Bei molekulardispersen Stoffen in homogenen Lösungsmitteln ist eine Erhöhung der Adsorption



des Stoffes an der Gefäßwand durch Bestrahlen kaum anzunehmen; ist das Lösungsmittel inhomogen, so können Adsorptionsverbindungen zwischen gelöstem Stoff und den dispersen Teilen des Lösungsmittels entstehen, die im Licht Flockung und eventuell Adsorption an der Gefäßwand erleiden. Ist der gelöste Stoff kolloid oder bildet sich unter der Einwirkung des Lichtes eine kolloide „Photophase“ (Amann, The Svedberg), so können ebenfalls Flockung und Adsorption eintreten (vgl. dazu Abschnitt I). Derartige Vorgänge würden das System dunkler färben; sie können aber ebensowenig wie die eventuellen photochemischen Wirkungen zur Erklärung des Effektes in Frage kommen, wenn vornehmlich nur differenzierte Bestrahlung das Phänomen hervorbringt und umkehrt.

3. *Temperaturwirkungen.* Die Tatsache, daß die bestrahlten Stellen im allgemeinen wärmer sind, als die dunklen, könnte bei größeren Temperaturdifferenzen zu Diffusionsvorgängen führen, die aber entsprechend dem Ludwig-Soretischen Phänomen den entgegengesetzten Effekt haben dürften. Auch könnte bei kolloiden Systemen eine Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichtes zugunsten der wärmeren Partien mitspielen, doch ist ein so erheblicher Einfluß der Temperatur auf die Adsorption bisher nicht bekannt. Bei der Wirksamkeit des diffusen Tageslichtes ist eine Wärmewirkung so gut wie ausgeschlossen. Um ganz sicher zu sein, überzeugten wir uns davon, daß durch partielle (elektrische) Erwärmung hervorgebrachte Temperaturdifferenzen keinen sichtbaren Effekt erzeugen.

4. *Verdunstungswirkungen.* Alefeld hatte bei seinen Versuchen die Bildung eines Hochreliefes an den belichteten Partien beobachtet und durch Stoffanreicherung erklärt. Da die bestrahlten Teile im allgemeinen höhere Temperatur haben, als die im Dunkelraum gelegenen, tritt bei freier Oberfläche eine ungleiche Verdunstung des Lösungsmittels ein, die besonders bei komplizierteren Kolloiden eigentümliche Folgen hat. Wir fanden zunächst, daß man durch Verdunstung allein, auch ohne Temperaturdifferenz, den Verdunklungseffekt unter Schrumpfung der an Lösungsmittel verarmten Partien erzielen kann. Wird bei einer Schicht erst nur einzelnen Streifen etwas Lösungsmittel entzogen, sodann die ganze Schicht weiter ausgetrocknet, so erfolgt alsbald eine Umkehrung des anfänglichen Reliefs, indem die an Flüssigkeit ärmeren Stellen das Lösungsmittel aus den feuchteren Regionen ansaugen. Die völlig ausgetrocknete Schicht zeigt aber, ebenso wie eine stark belichtete

und dann getrocknete Schicht, ein Hochrelief an den zuerst der partiellen Verdunstung ausgesetzten Partien und eine Farbvertiefung, wohl infolge von Stoffanreicherung. Wir werden darüber später Näheres berichten.

Es war deshalb notwendig, bei der Konstatierung der photodromen Konzentrationsverschiebung die Verdunstung auszuschließen, was in unvollkommener Weise durch Überdecken der Versuchsschicht mittels Paraffinöl, Nitrobenzol, Kollodium u. a., in absolut sicherer Weise durch Einschluß der Lösung in eine vollständig ausgefüllte und vollkommen abgeschlossene Kuvette geschah: Unter diesen Umständen tritt der Effekt ebenfalls auf.

### Versuche zur Erklärung photodromer Konzentrationsverschiebungen.

#### A. Das Lösungsmittel ist homogen:

a) Der gelöste Stoff ist molekulardispers. Lichtadsorption ist kaum anzunehmen; der Effekt wäre wohl im Sinne der Schenckschen Forderung zu erklären: im Lichtraum stellt sich ein dem Strahlungsgefälle symmetrisches oder antisymmetrisches Konzentrationsgefälle ein; durch osmotische Wirkung erfolgt eine Wanderung des Stoffes aus dem Dunkelraum in die an Stoff verarmten Partien des Hellraumes. Wenn aber dieses Nachdiffundieren so relativ leicht erfolgt (vgl. auch die unter 1. beschriebene leichte Umkehrbarkeit bei partieller Nachbelichtung), so ist nicht einzusehen, weshalb die Konzentrationsverschiebung im Dunkeln nicht oder nur äußerst langsam zurückgeht.

b) Der gelöste Stoff ist kolloid. Als primärer Vorgang ist Lichtadsorption wahrscheinlich. Da die osmotischen Drucke gering sind, wird das Nachwandern durch andere Kräfte bewirkt werden, und zwar vermutlich durch elektrische, die infolge lichtelektrischer Vorgänge auftreten. Die ausschließliche oder wenigstens besonders starke Wirksamkeit der ultravioletten Strahlen spricht für eine solche Auffassung. Unter diesen Voraussetzungen sind die Nichtumkehrbarkeit im Dunkeln und die Umkehrung des Effektes durch partielle Nachbelichtung verständlich. Auch die von Alefeld beobachtete „Strichverengung“ schmaler, sehr stark belichteter Partien ist am einfachsten durch die Annahme photoelektrischer Wirkungen auf kolloide Stoffe zu erklären. Wenn sich durch weitere Untersuchungen der Nachweis erbringen läßt, daß bei unzweifelhaft molekulardispersen Lösungen der Effekt ausbleibt, so hätte man in dem Auftreten der

photodromen Konzentrationsverschiebung ein neues Kriterium für den kolloiden Charakter des Systemes, das vielleicht mit besonderem Vorteil zur Feststellung amikroskopischer Teilchen verwendet werden könnte.

#### B. Das Lösungsmittel ist inhomogen:

a) Der gelöste Stoff ist molekulardispers. Bei der außerordentlichen Größe der Heterogenitätsfläche kann vielleicht eine merkliche Lichtadsorption eintreten. Im übrigen würden die Betrachtungen unter A. a) gelten.

b) Der gelöste Stoff ist kolloid. Die Lichtadsorption würde zu besonders starken Effekten führen; im übrigen gelten die unter A. b) angestellten Betrachtungen.

#### Zusammenfassung.

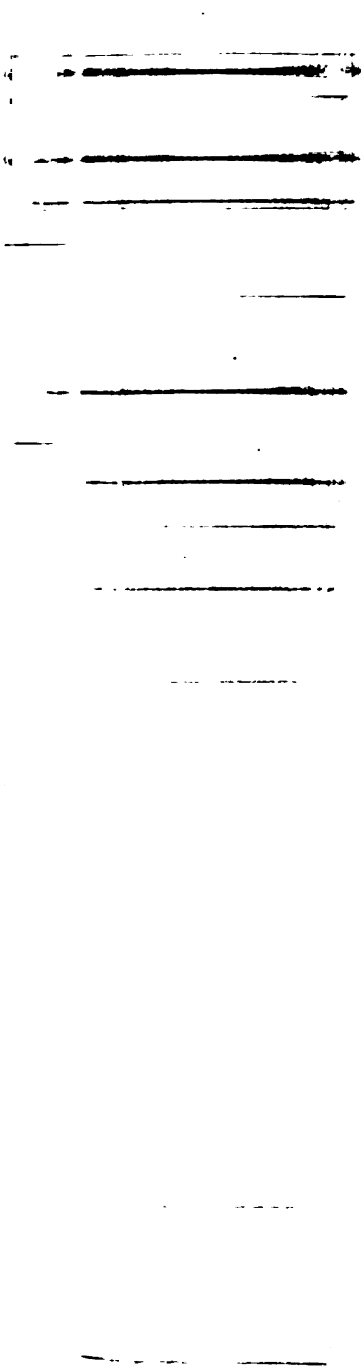
Die über Photodromie angestellten Versuche zeigen aufs neue, wie wichtig, aber auch wie schwierig es ist, die Wirkungen von Bestrahlung und von sekundären Einflüssen streng auseinanderzuhalten. Der Mechanismus der wahrscheinlich spezifische Lichtwirkungen darstellenden photodromen Adsorption und Konzentrationsverschiebung scheint in erster Linie durch photoelektrische und kolloidchemische Vorgänge zu interpretieren zu sein. Diese Effekte bieten sowohl in physikalisch-chemischer wie auch in biologischer Hinsicht Interesse.

#### Anmerkungen.

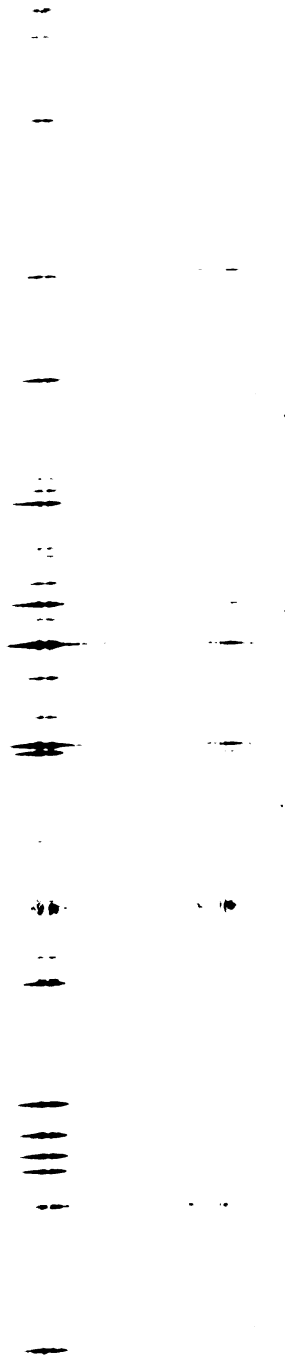
- 1) G. Quincke, D. A. 7. 85. 1902. Intern. Zeitschr. f. Metallographie 3. 23. 1912.
- 2) H. Siedentopf, Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 6. 3. 1910.
- 3) J. Amann, Kolloidchem. Beihefte 3. 337. 1912.
- 4) K. Schaum, Marburger Sitzungsber. 1901, S. 131.
- 5) P. N. Raikow, Chemiker-Zeitung 1902, S. 1030.
- 6) K. Schaum, Zeitschr. f. phys. Chem. 25. 722. 1898.
- 7) M. Trautz und A. Anschütz, Zeitschr. f. phys. Chem. 55. 442. 1906.
- 8) P. Lebedew, D. A. 32. 411. 1910.
- 9) R. Schenck, Jahresber. d. Schles. Ges. f. vaterl. Kultur, Sitzung vom 17. VII. 1912.
- 10) F. Alefeld, Zeitschr. f. wiss. Phot. 4. 364. 1906. Chemiker-Zeitung 1906, S. 1089, 1127.
- 11) K. Schaum, Marburger Sitzungsber. 1908, S. 57. Eders Jahrb. 1909, S. 120. Leipzig, Photochem. Abt. des Phys.-chem. Inst., Februar 1913.

---

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.



Zn,  $\lambda$  2600—2300 Å.



Ag,  $\lambda$  2600—2300 Å.

Heinrich Könemann.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

170

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XII. Band.

1913.

Heft 4.

## Messungen im Bogen- und Funkenspektrum des Calciums nach den internationalen Normalen.

Von

Oswald Holtz.

Mit 5 Figuren.

### Einleitung.

Das Spektrum des Calciums ist häufig der Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen. Kayser gibt in seinem „Handbuch der Spektroskopie“<sup>1)</sup> eine geschichtliche Übersicht über die Forschungen bis zum Jahre 1909. In den seitdem veröffentlichten Arbeiten handelt es sich hauptsächlich um die wichtigen Linien  $g$ ,  $H$  und  $K$ , ferner um die Gesetzmäßigkeiten und um die Banden.

Aus dem Jahre 1908 liegt noch eine Arbeit von Royds<sup>2)</sup> vor. Er hat Geschwindigkeitsberechnungen der leuchtenden Teilchen an verschiedenen Stellen des Funkens angestellt und die Linien  $H$  und  $K$  an den Metallelektroden verbreitert gefunden. Später<sup>3)</sup> beschäftigt er sich noch einmal mit der Zusammensetzung des Funkens. Nach seinen Resultaten ist die Geschwindigkeit des Metaldampfes abnehmend mit steigender Selbstinduktion. Hemsalech<sup>4)</sup> bestimmt die relative Zeitdauer der Bogenlinien als proportional der Intensität; bei Funkenlinien findet er ein schnelleres Abnehmen der Atomschwingungen, denen sie zukommen, als im Bogen.

Gesetzmäßigkeiten im Calciumspektrum wurden zum Teil nach älteren Messungen berechnet von Dunz<sup>5)</sup> und Saunders<sup>6)</sup>, <sup>7)</sup>. Moore<sup>8)</sup> erforscht sie mit Hilfe des Zeemaneffektes, Reichenheim<sup>9)</sup> im Anodenstrahlenspektrum. Dieser Forscher bestimmt auch die bewegte Intensität aus dem Dopplereffekt und untersucht die Beschaffenheit von  $g$ ,  $H$  und  $K$ .

Über die Struktur und Charakterisierung eben dieser Linien und Trabanten berichten Janicki<sup>10)</sup> und Lee<sup>11)</sup>, der die Dampfspannung variiert und die Bedingungen zur Entstehung der Umkehren angibt. Oellers<sup>12)</sup> bearbeitet die Verteilung der Emission

im Spektrum von  $\lambda = 6970$  bis  $3474$  und gibt Messungen von Linien und Banden.

Die Banden besonders werden untersucht von Meunier<sup>13)</sup> in der Wasserstoffflamme und im Leuchtgas und von Barnes<sup>14)</sup> bei vermindertem Außendruck und in Atmosphären von Wasserstoff, Stickstoff, schwefliger Säure und Luft.

Eder und Valenta<sup>15)</sup> messen nach Aufnahmen mit großem Konkavgitter im Bogen Wellenlängen von  $5513$  bis  $7326$  und Banden von Calciumchlorid, -bromid und -jodid, außerdem<sup>16)</sup> im Funken den roten Bezirk und<sup>17)</sup> die am leichtesten auftretenden Linien zwischen  $4425$  und  $5603$ . Hemsalech und Watteville<sup>18)</sup> veröffentlichen Messungen im Gelb, Orange und Rot des Spektrums, welches durch das Acetylsauerstoffgebläse erzeugt wird. John<sup>19)</sup> bestimmt die absoluten Wellenlängen der Linien  $H$  und  $K$  nach den internationalen Normalen und findet sie konstant für den Bogen, den Funken und den elektrischen Ofen, sowie für Absorption und Emission. Messungen in der Schumanregion liegen vor von Lyman<sup>20)</sup>, der u. a. vier neue Paare mit der Schwingungsdifferenz  $223$  beobachtet hat.

Die vorliegende Arbeit, welche auf Wunsch des Herrn Geheimen Regierungsrats, Prof. Dr. H. Kayser angefertigt wurde, gibt Beobachtungen und Resultate, die sich bei der Ausmessung des Bogen- und Funkenspektrums des Calciums nach dem System der internationalen Normalen (I. N.) für Spektralmessungen ergeben haben.

### Versuchsordnung.

Zu den photographischen Aufnahmen benutzte ich ein großes Rowland-Konkavgitter von  $6,4$  m Krümmungsradius und  $20000$  Linien pro inch in der Kruppschen Aufstellung des physikalischen Instituts der Universität Bonn.<sup>21)</sup> Die Gesamtjustierung<sup>22)</sup> wurde sorgfältig untersucht und geprüft, bevor ich die gemessenen Aufnahmen erhielt. Die photographischen Schleußnerplatten, Größe  $50 \times 5,5$  cm, waren sehr feinkörnig und wurden für den roten Teil besonders sensibilisiert,<sup>23)</sup> so daß dort ohne Absorption des ultraviolettten Lichtes eine Belichtungsdauer von  $15$  Minuten vollkommen ausreichte. Als Entwickler hat sich Agfa-Mentol am besten bewährt. Die Lichtquellen waren einerseits eine Bogenlampe mit Kohlenstäben, andererseits metallische Calciumelektroden als Funkenstrecke. Ich habe die Kohlenstäbe ausgebohrt und mit  $\text{CO}_3\text{Ca}$  gefüllt oder auf

die **untere** Kohle  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  aufgelegt. Der Bogen brannte mit einem **Strom** von 220 Volt und etwa 7 Amp. Für die Funkenstrecke habe ich die metallischen Calciumstücke zu etwa 1 cm langen Käm-  
**men** ausgepreßt oder -gehämmert und die Schneiden parallel über-  
**einander** gestellt, im Abstand von 0,8 cm. Der Funkenstrom wurde  
in einem Resonanztransformator durch Wechselstrom erzeugt. Funken-  
und **Bo**genaufnahmen wurden nicht bei derselben Justierung hergestellt.

### Messungen und Resultate.

**Die** Messungen habe ich mit einer Teilmaschine ausgeführt, wie **sie** in Kayser's „Handbuch der Spektroskopie“<sup>24)</sup> ausführlich beschrie-  
**ben** ist. Die Wellenlängen von 2398 bis 5603 wurden in der **zweiten** Ordnung, die darunter und darüber in der ersten, einzel-  
**ne** auch in der dritten zur Bestätigung gemessen. Unterhalb 2398 wurde extrapoliert. Als Normalen dienten, wie schon erwähnt, die **des** internationalen Systems.

**Nun** ergaben sich beim Messen im Anfang vielfach verschieden große Wellenlängen für dieselben Linien. Die Differenzen beliefen sich, wie bei Exner und Haschek<sup>25)</sup> bis auf 0,1 A.-E. Dieses **Resultat** gab die Veranlassung zu einer eingehenden Untersuchung der **Ursachen** dieser Erscheinung.

**Zunächst** prüfte ich die Teilmaschine. Mit einer feinen Millimeter-  
**skala**, die auf einer Glasplatte eingeritzt war, aichte ich die Mikrometer-  
**schraube**, indem ich abzählte, wieviele Umdrehungen auf **ein** Zentimeter kamen. So maß ich die ganze Spindel zenti-  
**meterweise** fortschreitend durch, vorwärts und rückwärts. Die Ab-  
**weichungen** vom Mittel der so erhaltenen Umdrehungszahlen trug ich als  
**Ordinaten** in ein Koordinatensystem ein, auf dessen Abszisse die auf  
der Spindel gemessenen Zentimeterstrecken abzulesen waren. Es zeigte sich,  
daß die Windungen auf dem linken Teil der Spindel enger waren als auf dem rechten. Wenn man also den Schlitten  
von links nach rechts bewegte, so blieb er zunächst etwas zurück und  
eilte nachher um so schneller vor. Für die verschiedenen **Stellungen**  
des Schlittens auf der Spindel, die den zu messenden **Linien** zukamen,  
mußte man die Ablesungszahlen mit Hilfe der erhaltenen **Kurve** korrigieren.  
Die Kurve hatte einen regelmäßigen **Verlauf**, etwa wie der positive Teil einer Sinuskurve. In gleicher  
**Weise** war die Maschine im Jahre 1902 geeicht worden. Das **Resultat**  
war dasselbe; nur ging die Kurve damals nicht so hoch, was ja auch  
sehr gut denkbar ist, da die Spindel im Laufe der Jahre etwas



ausschleifen mußte, weil die Maschine beständig benutzt wird. Probemessungen von Normalen über die ganze Schraube ergaben nunmehr, daß die Teilmaschine mit Anwendung der Korrekturkurve sehr genau arbeitete. Die Fehlergrenzen lagen bei  $\pm 0,003$  A.-E.

Somit war die Ursache der Wellenlängendifferenzen anderswo zu suchen, und es lag der Gedanke an eine Verschiebbarkeit der Linien nahe.

Linienverschiebung ist schon vielfach gefunden worden. Man hat sie besonders in der Veränderlichkeit der Lichtquelle gesucht, hat sie der Verschiedenheit des Außendrucks, also des Atmosphärendrucks, des Partialdrucks oder der Dampfdichte und weiterhin der Temperatur, der Spannung und Stromstärke beim Bogen, der Entladungsstärke beim Funken, sowie verschiedenen Teilen der Lichtquelle, dem Kern, dem Rand und den Elektroden zugeschrieben.

Besonders Humphreys und Mohler <sup>26)</sup> haben sich in mehreren Arbeiten mit solchen Untersuchungen befaßt. Sie haben gefunden, daß die Verschiebung der Wellenlängen proportional dem Außendruck ist. Jedoch mußten sie, um Abweichungen von wenigen Tausendsteln A.-E. zu erreichen, schon Druckdifferenzen von mehreren Atmosphären anwenden. Demnach kommt der Außendruck wegen seiner geringen Schwankungen während der Aufnahmen hier nicht in Betracht. Dieselben Forscher finden weiterhin keinen Einfluß der Dampfdichte und Stromstärke auf die Größe der Wellenlängen. Wenn die Dampfdichte wesentlich geändert wurde, ergaben sich nur verschieden starke oder auch unsymmetrische Verbreiterungen der Linien. Auch für beide Pole des Bogens fanden sie dieselben Wellenlängen. Für den Funken hat Keller <sup>27)</sup> sehr sorgfältige Untersuchungen angestellt, aber keine Abweichungen vom Bogen erhalten.

Somit wird der Grundsatz der Konstanz der Wellenlängen seine Richtigkeit haben, und die Verschiebungserscheinungen müssen durch andere Einflüsse zustande kommen.

Ich fand die Ursache der Linienverschiebung im Aufnahmeapparat und in seiner Justierung und möchte auf Grund meiner Beobachtungen und der daraus folgenden Versuche und Überlegungen die abweichenden Resultate meiner Messungen auf verschiedenen Platten folgendermaßen erklären.

Es war mir aufgefallen, daß sich bei längeren Aufnahmen eine fast gleichmäßige Verschiebung der Linien gegen das Vergleichsspektrum herausstellte. Diese war um so größer, je länger die

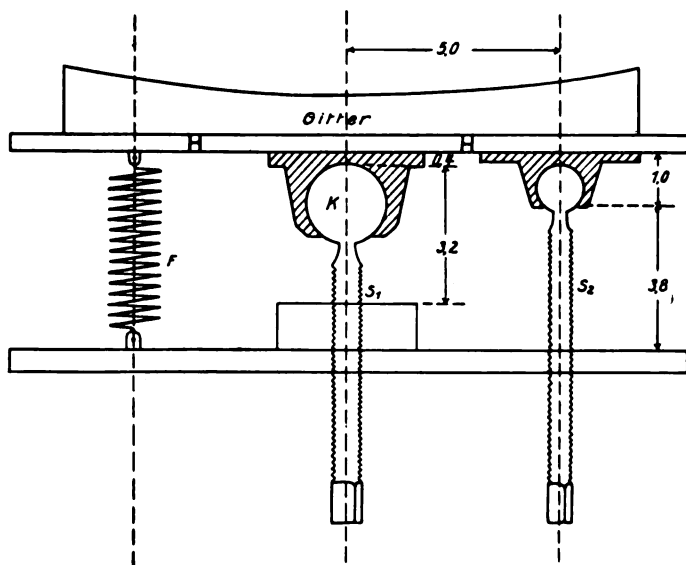
Belichtungszeit dauerte. Wurde das Vergleichsspektrum zuerst auf die Platte geworfen, so zeigte sich die Verschiebung nach Violett, sonst nach Rot. Das deutete auf Einfluß der Temperaturzunahme des Raumes während der Aufnahme, die ja durch Brennen der Bogenlampe, durch starke Erwärmung der Widerstände und andere Wärmequellen zustande kam. Aus dieser Beobachtung ergab sich folgender Versuch: Ich photographierte an beliebiger Stelle einen Teil des Eisenspektrums mit 3 Minuten Belichtung, erwärmte dann das Gitter vorsichtig mit einem schwachen Luftstrom, der durch einen Ventilator erzeugt und durch einen Widerstand geheizt wurde, um etwa  $4^{\circ}$  und belichtete dann nochmals dieselbe Platte. Dabei hatte sich das ganze Spektrum, deutlich sichtbar, um  $0,8\text{ mm}$ , also auch um  $0,8\text{ A.-E.}$  verschoben. Um dem Einwand der Erschütterungen zu begegnen und vollkommen sicher zu sein, änderte ich den Versuch entsprechend. Ich stellte rechts und links vor das Gitter je eine elektrische Glühlampe, über die ich rußgeschwärzte Messingzylinder stülpte, um nichtleuchtende, wärmestrahlende Körper zu haben. Nachdem die Lampen eine Zeitlang gebrannt hatten, bestimmte ich mit einem Zehntelgradthermometer die Temperatur im Gitterkasten und belichtete. Dann löschte ich die Lampen von ferne aus, wartete bis sich das Gitter etwas abgekühlt hatte, belichtete wieder und endlich, nachdem es wiederum die Temperatur der Umgebung angenommen hatte, zum dritten Mal. Alsdann ergab sich bei der Ablesung am Thermometer ein Temperaturfall von etwas über  $3^{\circ}$ . Während und zwischen den drei Belichtungen war ich nicht in der Nähe des Gitters und der Kassette gewesen, also kann von Erschütterung nicht die Rede sein. Die Linien waren dreifach, wie ich erwartet hatte. Die Verschiebung des gesamten Spektrums war dem ersten Versuch entsprechend, und zwar kleiner wegen der geringeren Temperaturdifferenz und umgekehrt wegen der Temperaturerniedrigung. Bei der Ausmessung ergab sich für  $0,001\text{ A.-E.}$  Verschiebung eine Temperaturänderung von  $0,005^{\circ}$ .

Diese Berechnung ist natürlich ungenau, weil die Temperaturbestimmung am Gitter unsicher war.

Nun ergibt sich aus der Dispersionsformel für Konkavgitter, daß die Temperatur für die Dispersion nicht in Frage kommt, weil die Wirkung der zu- oder abnehmenden Gitterkonstante durch die entsprechende Veränderung des Krümmungsradius ausgeglichen, die Dispersion also nicht geändert wird.

Daher lenkte sich der Verdacht auf das Gitterstativ. Dieses

mußte unter der Einwirkung der Temperatur eine Drehung des Gitters hervorrufen. In Figur 1 ist seine Zeichnung gegeben, und zwar im Horizontalschnitt durch die Mitte. Die Halteplatte ( $H$ ) des Gitters ist in der Mitte in einem Kugelgelenk um  $K$  drehbar mit Hilfe der Schraube  $S_1$ , die ebenfalls durch ein Kugelgelenk mit der Platte in Verbindung steht. Eine Feder ( $F$ ) zieht das Gitter links zurück. Wenn nun die linearen Ausdehnungen bei Temperaturänderung in der Mitte und rechts nicht gleich sind, so dreht sich das Gitter. In der Mitte kommt die Ausdehnung des Messings (die



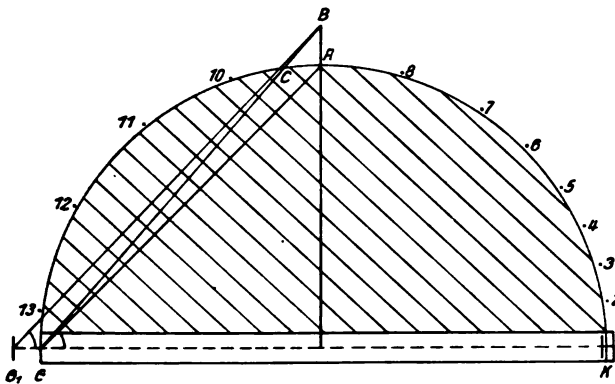
Figur 1.

in der Figur 1 schraffierten Flächen stellen Messing dar) auf 0,4 cm und die des Eisens auf 3,2 cm in Betracht, rechts die des Messings auf 1,0 cm (durch die Federwirkung) und die des Eisens auf 3,8 cm. Wenn die Temperatur um  $1^\circ$  steigt, wird also das Gitter in der Mitte 0,0000424 cm, rechts dagegen um 0,0000598 cm vorgeschoben, und diese Differenz bedeutet eine geringe Drehung des Gitters um einen Winkel mit dem  $\text{tg} = \frac{0,0000174}{5}$ , wo 5 cm die Länge des Hebelarms darstellt. Bei dem großen Krümmungsradius des Gitters von 640 cm würde dieser Drehung infolge der Temperaturerhöhung von nur  $1^\circ$  schon eine Abweichung der Gitterachse in der Kassette von

ihrer vorherigen Lage um  $0,002227$  cm, und da bei Spiegeldrehung der reflektierte Strahl sich um den doppelten Winkel dreht, eine Linienverschiebung von  $0,045$  A.-E. entsprechen.

Nun ließen sich die Dimensionen am Stativ des Gitters nicht genau messen, auch die Kenntnis der Metalle und ihrer Ausdehnungskoeffizienten ist ungewiß. Jedoch stimmt die Berechnung wenigstens mit der Größenordnung der Resultate, welche die daraufhin angestellten Versuche ergaben.

Ich klemmte links in der Kassette eine Glasplatte mit Millimeterteilung ein, beleuchtete sie und stellte ihr Bild, das vom Gitter rechts entworfen wurde, mit einem Fernrohr ein. Wenn ich dann abwechselnd die mittlere und rechte Schraube des Gitterstatios durch



Figur 2.

aufgeklopften Äther abkühlte, so verschoben sich die Linien der Skala sehr deutlich im Fernrohr nach der einen oder anderen Seite. Um nun diese Verschiebung unter Berücksichtigung der Temperatur messen zu können, kühlte ich den ganzen Raum ab, wartete bis zum Temperatenausgleich und las am Thermometer im Gittergehäuse und am Fernrohr ab. Dann wurde die Temperatur erhöht und nach geraumer Zeit wieder abgelesen. So ergab sich eine Verschiebung von etwa  $0,2$  A.-E. für  $2,8^\circ$  Temperaturänderung.

Bei der Kruppschen Aufstellung ist auch die Ausdehnung der Stahlschiene, auf deren einem Ende der Spalt steht, von Bedeutung. Nehmen wir der Einfachheit halber an, die Schiene stehe rechtwinklig zur Gitterachse  $GK$  (Figur 2). Erwärmt sie sich um  $1^\circ$ , so dehnt sie sich bei ihrer Länge von  $3,2$  m um  $0,000032$  m aus.

Dabei rückt der Spalt von  $A$  nach  $B$ , und der Strahl fällt nicht mehr von  $A$ , sondern von  $B$  über  $C$  auf das Gitter. Wenn aber der Spalt auf dem Teilkreis  $K A C G$  in der Nähe von  $A$  etwa 0,75 m nach  $G$  hin verschoben wird, so wandert das Spektrum in  $K$  um 1000 A.-E. Also würde die Strecke  $AC$  (fast gleich  $AB = 0,00032$  m für  $1^\circ$ ) einer Verschiebung von 0,044 A.-E. entsprechen. Nun ist es gleichgültig, wo der Spalt auf dem Teilkreis steht. Je mehr er sich dem Gitter nähert, desto größer wird  $AC$  unter gleichbleibenden Bedingungen, aber in demselben Maße nimmt auf der Teilung am Kreise die Strecke für gleiche Anzahl A.-E. zu, und das Verhältnis ist konstant, daher die Verschiebung dieselbe. Diese Dehnungsvorgänge wirken in derselben Richtung verschiebend auf das Spektrum und addieren sich demnach.

Nun dehnt sich auch der Betonblock des Fundaments (in Figur 2 die schraffierte Fläche) und verschiebt das Gitter etwa nach  $G_1$ , und da der Ausdehnungskoeffizient des Betons nahezu gleich dem des Stahls ist, so würde der Einfallswinkel des Lichtstrahls derselbe sein, die Wirkungen würden sich kompensieren. Aber die Schiene nimmt bedeutend schneller die Temperaturänderung an als der ungeheure, massive Betonblock, und somit kommt seine Wirkung nicht in Betracht.

Jedenfalls ergibt sich aus allem, daß bei diesen großen Dimensionen der Kruppschen Gitteraufstellung sehr wohl auf die Temperatur des Raumes Rücksicht genommen werden muß, wenn Unterschiede von nur  $1^\circ$ , mit denen ja gerechnet wurde, schon Verschiebungen von etwa 0,1 A.-E. verursachen.

Ich untersuchte fernerhin die Wirkung der Erschütterungen. Zuschlagen der Türen und starkes Auftreten im Gitterraume hatten keinen wahrnehmbaren Einfluß. Nur die kräftigsten Faustschläge gegen das Fundament, auf dem das Gitter steht, riefen ein leichtes Zittern des Skalenbildes im Fernrohr hervor, ohne jedoch die Lage zu verändern.

Nun stellte sich aber sogar dann geringe Verschiebung heraus, wenn ich bei ganz kurzer Aufnahme Calcium im Eisenbogen verbrannte, wenn also keine Temperaturänderung in Frage kommen konnte. Das läßt sich durch Schiefstellung der zu messenden Linien gegen die Normalen und untereinander infolge unvollkommener Justierung erklären; denn die Meßmethode setzt voraus, daß die Linien einander parallel sind. Wenn der Spalt gegen die Gitter-

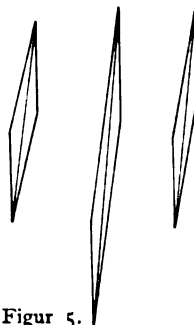
furchen verdreht ist, fallen die Bilder des Spaltes auf der Platte wie in Figur 3 unter- und nebeneinander, anstatt sich zur symmetrischen, geraden Linie zu ordnen. Das Maximum der Intensität, das beim Messen in Betracht kommt, ist dann die Diagonale des entstehenden Parallelogramms (Figur 4). Diese Diagonalen stehen zwar nicht senkrecht auf der Platte, sind aber dann einander parallel, wenn die Linien gleich lang sind. Da jedoch beim Flackern des Bogens die Calciumdämpfe sich an einer anderen Stelle als die Eisendämpfe befinden, so trifft ihr Licht einen anderen Teil des Gitters, und die Linien stehen höher oder tiefer auf der Platte. Dann ergibt sich das Bild wie in Figur 5, in welchem die Diagonale der mittleren Linie denen der anderen nicht parallel ist und daher einen Messungsfehler verursacht. Man erhält in diesem Fall nicht



Figur 3.



Figur 4.



Figur 5.

dieselbe Verschiebung für mehrere Linien, die zwischen denselben Normalen gemessen werden, es sei denn, daß die Linien gleiche Intensität haben und daß die Längsachse der Platte genau parallel der Schraubenspindel der Teilmaschine liegt, was wohl nur zufällig vorkommen kann. Es ergibt sich nicht einmal dieselbe Wellenlänge für verschiedene Messungen einer Linie auf derselben Platte. Dieser Fehler der unvollkommenen Justierung wird dann erst recht wirksam, wenn Eisen und Calcium nicht in demselben Bogen brennen, weil es alsdann fast unmöglich ist, die beiden Bilder des Bogens auf derselben Stelle des Spaltes und in derselben Größe zu erhalten, und daraus folgt eine große Verschiedenheit der Länge und Stellung der Linien auf der Platte. Wenn jedoch die Justierung vollkommen ist, so kommt es nicht darauf an, die Bilder des Bogens gleich groß zu erhalten und auf dieselbe Stelle des Spaltes zu bringen.

Diese Überlegungen sind verursacht und in ihrer Richtigkeit gewissermaßen experimentell nachgewiesen durch Messungen an den *D*-Linien.

Die beiden oben genannten Faktoren also, die Temperaturänderung im Gitterraume und unzureichende Justierung des Spaltes, werden zweifellos die Ursachen der Verschiebungserscheinungen auf meinen Platten gewesen sein. Ihr Zusammenwirken verwirrt die Verhältnisse so sehr, daß die Platten gänzlich unbrauchbar sind, da die Verschiebung ungleichmäßig wird, und daher von einer Korrektur nicht die Rede sein kann.

Es wurde also infolge dieser Erkenntnis die Temperatur während der Aufnahmen möglichst konstant gehalten und, um dies zu erleichtern, die Belichtungsdauer aufs Minimum abgekürzt. Das war nur bei der oben erwähnten, hohen Sensibilisierung der Platten denkbar, die es ermöglichte, im roten Teil in 10 Minuten das zu photographieren, was anfangs mit Platten der englischen Firma Wratten & Wainwright erst nach 4—5 Stunden erreicht wurde. Allerdings darf ich hierbei nicht unerwähnt lassen, daß bei diesen letzten Aufnahmen des roten Teils in der ersten Ordnung das Ultraviolett der zweiten nicht absorbiert wurde, so daß das rote Licht intensiver war. Wegen der Abkürzungsdauer habe ich die Linien geringer Intensität nicht erhalten, da diese bei großen Gittern nur nach äußerst langer Exposition auftreten.

Die Platten wurden erst dann als meßbar angesehen, wenn ihre Brauchbarkeit erwiesen war. Dazu diente die Übereinstimmung der Linien von Verunreinigungen, z. B. der *D*-Linien,  $\lambda = 5889,965$  und  $5895,932$ , die mit dem Interferometer gemessen und auf die internationalen Normalen bezogen sind, oder von Calciumlinien, die in verschiedenen Ordnungen, also auf verschiedenen Platten gleiche Resultate ergaben, oder endlich von Linien des Funkens und des Bogens. Somit erscheint mir bei diesen Vorsichtsmaßregeln die Sicherheit in der Festlegung der Wellenlängen, wenigstens bei scharfen Linien, vollkommen hinreichend zur Angabe der Tausendstel. Wo keine absolute Sicherheit herrschte, im äußersten Ultraviolett und Rot des Funkens, weil dort die Belichtungszeiten schon zu lange währten und weil außerdem unterhalb 2398 extrapoliert wurde, sind nur Hundertstel oder Zehntel angegeben. Die Übereinstimmung des Bogens mit dem Funken ist durchweg gut. Die Bestimmung des Intensitätsmaximums war nicht immer sicher bei der Unschärfe der Linien des vorliegenden Spektrums.

Die Ergebnisse der Messungen des Bogens und Funkens sind in Tabelle 1a und b angegeben. Zum Vergleich sind einige ältere Messungen aus Kayzers „Handbuch der Spektroskopie“<sup>1)</sup> daneben gestellt. Die Werte von Cooper<sup>29)</sup>, der auch nach den internationalen Normalen gemessen hat, sind unbrauchbar wegen zahlreicher Druckfehler in den Tabellen. Im Funken habe ich fünf Werte neuer Messungen von Eder und Valenta<sup>16)</sup> (in Tabelle 1 mit \* bezeichnet) hinzugefügt. Von den Linien

1. 6261,51	4. 6092,67
2. 6183,70	5. 6076,02
3. 6098,30	6. 6006,21

welche letztgenannte Forscher in derselben Arbeit gefunden haben, konnte ich nur die zweite, dritte, vierte und sechste mit Wahrscheinlichkeit beobachten, aber wegen ihrer geringen Intensität im kontinuierlichen Hintergrund nicht messen. Die Linie 6707,81 scheint mir Calcium und nicht Lithium zu sein; denn sonst hätte ich auch Lithiumlinien geringerer Intensität in anderen Teilen meines Spektrums finden müssen.

Neu beobachtet habe ich außer den von Eder und Valenta letzthin gefundenen, die im Funken bisher fehlenden Wellenlängen 5260,38 und 3350,2. Letztere ist jedoch eine sehr verwaschene Linie sehr geringer Intensität und möglicherweise mit den Werten für 3349 zu identifizieren.

Die Intensitätsbezeichnungen sind im allgemeinen dieselben wie bei Kayser<sup>1)</sup>. Manche Linien, namentlich im Funken, mußten unter der Lupe anpunktiert werden, weil sie schwach und unscharf waren, so daß man sie im Mikroskop der Teilmaschine nicht sehen konnte.

Im Rot erhielt ich auch Banden von  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  und habe drei Gruppen gemessen. Sie sind in Tabelle 2 angegeben.

An Verunreinigungen fanden sich im Bogen Al, Ba, Mg, Na, Si, Sr und im Funken Al, Mg, Mn, Na, Si und Sr. Tabelle 3 enthält einige Linien dieser Elemente, die ich einwandfrei messen konnte. Die Bariumlinie 6141,731 ist von Schmitz<sup>28)</sup> zu hoch gemessen worden; er hat 6141,758 gefunden. Die von mir gemessenen Linien der Luft sind in Tabelle 4 wiedergegeben.



Tabelle 1a. Bogen.

	Kayser u. Runge	Rowland (Sonne)	Meisenbach	Holtz I. N.
6718,			,025	7,70 4
08,			,157	7,81 4 <sup>1)</sup>
6573,		,030 (?)	,090	2,71 2
6499,	,85 4	,880 4	,966	,624 4
93,	,97 4	4,004 6	4,108	,762 4
71,	,85 4	,885 5	,973	,644 4
62,	,75 6 R	,784 5	,876	,550 6 R
55,	—	,820 2	,898	,560 3
49,	,99 4	50,033 6	50,143	,794 4
39,	,36 10 R	,293 8	,395	,061 10 R
6169,	,87 6	,778 7	,853	,605 6
69,	,36 4	,249 6	,351	,081 4
66,	,75 4	,651 5	,737	,486 4
63,	,98 4	,968 3	4,057	,797 4
62,	,46 10 R	,390 15	,466	,196 10 R
61,	,60 5	,503 4	,592	,321 5
22,	,46 10 R	,434 10	,529	,232 10 R
02,	,99 8 R	,937 9	3,036	,736 8 R
6006,	—	—	,412	,14 2
5867,	,94 6 r	,785 2	,875	,61 6 r
57,	,77 10 u	,674 8	,786	,494 10 u
5603,	,06 8	,083 3	,093	2,844 8
01,	,51 8	,505 3	,533	,264 8
5598,	,68 8 u	,711 4	,738	,467 8 u
94,	,64 10 u	,691 4	,724	,447 10 u
90,	,30 8	,343 3	,357	,099 8
88,	,96 10	,985 6	9,002	,743 10
82,	,16 8	,198 4	,204	1,956 8
13,	,07 8	,198 4	,172	2,935 8
5349,	,66 10	,653 4		,467 10
5270,	,45 10	,438 3		,265 10
65,	,79 8	,729 3		,551 8
64,	,46 6	,415 3		,235 6
62,	,48 6	,419 3		,239 6
61,	,93 6	,876 3		,698 6
60,	,58 4	,561 0		,387 4
5189,	,05 6	,018 3		8,854 6
5041,	,93 8 r	,795 2		,634 8 r
4878,	,34 10 r	,313 3		,168 10 r
51,	—	,689 1		—
47,	,22 4 v	,497 0		—
33,	,85 1 v	—		—
23,	,04 1 v	—		—
07,	,47 1 v	—		—
4685,	,40 4 v	,452 2	Exner u. Haschek	,273 4 v
24,	,71 1 v	—		—
4586,	,12 10	,047 4	,22 30	5,908 10
81,	,66 8	,575 4	,77 30	,445 8
78,	,82 8	,732 3	,88 20	,588 8
27,	,17 6	,101 2 3	,35 20 r	6,952 6
12,	,73 1 u	—	,7 1 u	—
09,	,89 1 u	—	,8 1 u	—

<sup>1)</sup> Die Linie muß dem Ca zuzuschreiben sein, da ich andere Li-Linien derselben Intensität auf meinen Platten auch nicht gefunden habe.

Tabelle 1b. Funken.

Eder u. Valenta			Exner u. Haschek		Holtz I. N.	
6717,	,98	2 *			,7	4
—	—	—			—	—
6572,	,95	1 *			—	—
6499,	,9	8			,63	6
93,	,9	10			,76	8
71,	,9	8			,65	6
62,	,8	10			,56	8
55,	,76	1 *			,56	2
49,	,99	8			,80	6
39,	,4	10			,06	8
6169,	,9	5			,61	6
69,	,4	5			,08	5
66,	,8	5			,49	3
63,	,94	1 *			,80	3
62,	,5	10			,20	8 R
61,	,52	1			,316	3
22,	,5	10			,234	10 R
02,	,99	8			,734	8 R
6006,	,21	1 *			—	—
—	—	—			—	—
5857,	,7	8			,497	10 u
5603,	,009	5			2,850	6
01,	,475	5			,265	6
5598,	,681	5			,48	8
94,	,632	6			,451	10
90,	,324	4			,103	6
88,	,948	6 u			,743	10
82,	,167	4			1,960	6
13,	,120	2 v			2,93	2 u
5349,	,619	5			,463	5
5270,	,463	5			,270	10
65,	,720	5			,554	8
64,	,402	3			,234	6
62,	,365	3			,238	6
61,	,863	3			,699	6
60,	—	—			,38	4
5188,	,977	2			,850	6 u
5041,	,920	1 u			,67	4 u
4878,	,360	4			,172	10 r
—	—	—			—	—
4847,	,2	1 u			—	—
—	—	—			—	—
—	—	—			—	—
—	—	—			—	—
—	—	—			—	—
4586,	,086	6 r	,20	10	5,901	10 r
81,	,618	5	,70	8	,445	8 r
78,	,780	4	,80	5	,584	8 r
27,	,183	4 r	,22	2 r	6,98	6 r
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 1a (Fortsetzung). Bogen.

	Kayser u. Runge		Rowland (Sonne)		Exner u. Haschek		Holtz I. N.	
4508,	,04	1 u	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
4456,	,81	4	,794	2	,84	8	,623	4
56,	,08	8 R	,064	3	,10	20	5,893	8 R
54,	,97	10 R	,953	5	5,00	200 R	,781	10 R
—	—	—	—	—	—	—	—	—
35,	,86	8 R	,851	4	,88	50	,682	8 R
35,	,13	10 R	,129	5	,17	100 R	4,963	10 R
25,	,61	10 R	,608	4	,60	100	,449	10 R
4355,	,41	6 u	,257	? 2	,50	3 R	,14	6 u
—	—	—	—	—	—	—	—	—
18,	,80	8 R	,817	4	,80	50	,645	8 R
—	—	—	—	—	—	—	—	—
07,	,91	8 R	,907	3	,90	30	,744	8 R
02,	,68	10 R	,692	4	,70	100	,528	10 R
4299,	,14	6	,149	3	,18	30	8,988	6
89,	,51	8 R	,525	4	,50	50	,362	8 R
83,	,16	8 R	,169	4	,20	50	,006	8 R
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
40,	,58	4	—	—	,61	3	,437	4
—	—	—	—	—	—	—	—	—
26,	,91	10 R	,904	20 d ?	,90	1000 R	,728	10 R
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
4099,	—	—	—	—	,2	2	—	—
98,	,82	4 r	,689 ?	4	,9	6	,575	4 r
95,	,25	2 r	,094 ?	4	,30	6 d	4,983	2 r
92,	,93	2 r	,821 ?	3	3,00	4	,690	2 r
—	—	—	—	—	—	—	—	—
3973,	,89	6 r	,864	2	,91	10	,718	6 r
68,	,63	10 R	,625	700	,63	300 R	,479	10 R
57,	,23	6 r	,177	7	,22	10	,063	6 r
49,	,09	4 r	,039	1	,10	8	8,914	4 r
33,	,83	10 R	,825	1000	,81	500 R	,674	10 R
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
3884,	—	—	,748	1	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
3737,	,08	4	,059	5	,06	20	6,905	4
—	—	—	—	—	—	—	—	—
06	,18	4	—	—	,18	10	,028	4
—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 1b (Fortsetzung). Funken.

	Eder u. Valenta		Exner u. Haschek		Holtz I. N.	
—	—	1u	—	—	—	—
4467,	,929	1u	—	—	—	—
66,	,625	1u	—	—	—	—
56,	,786	3	,80	5	,617	4
56,	,057	7	,12	15	,887	8
54,	,919	7u	5,01	30R	,775	10R
44,	,087	1	—	—	—	—
42,	,963	1	—	—	—	—
35,	,838	6	,88	15	,675	8
35,	,124	6u	,20	20	4,956	10R
25,	,616	8u	,62	20	,444	10
4355,	,467	3r	,6	1r	,2	2U { an-
33,	,932	1	—	—	—	punk-
30,	,313	2	—	—	—	tiert
18,	,798	8v	,81	30	,639	8R
14,	,148	2	—	—	—	—
10,	,585	1	—	—	—	—
07,	,864	5	,92	20	,737	8R
02,	,676	9	,68	50	,523	10R
4299,	,133	8	,13	20	8,982	8R
89,	,534	8	,50	20	,358	8R
83,	,125	8	,17	20	2,999	8R
78,	,018	2	—	—	—	—
77,	,403	1	—	—	—	—
71,	,760	1U	—	—	—	—
40,	,515	2u	,57	1	,45	2U { an-
38,	,587	1u	—	—	—	punk-
26,	,870	8R	,89	100R	,721	10R
4132,	—	—	,7	1	—	—
30,	,98	1U	—	—	—	—
27,	,96	1u	—	—	—	—
23,	,39	1u	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
4098,	,876	2r	9,0	2r	,58	4r
95,	,243	2r	,3	2r	4,98	2r
93,	—	—	,0	1r	2,7	2r
57,	,980	3	—	—	—	—
3973,	,908	2	,95	2	,714	4r
68,	,638	10R	,62	500R	,477	10R
57,	,232	4	,22	2	,07	4r
49,	,101	3	,00	1	,92	2r
33,	,803	10R	,81	1000R	,676	10R
15,	,388	1	—	—	—	—
09,	,980	1	—	—	—	—
05,	,691	4	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
3856,	,153	2u	—	—	—	—
26,	,506	4	—	—	—	—
3759,	,419	3	—	—	—	—
47,	,151	4u	—	—	—	—
37,	,090	10r	,35	50r	6,906	10Rr
16,	,193	2r	—	—	—	—
06,	,190	10r	,30	50r	,033	8r
3696,	,429	2r	—	—	—	—
85,	,317	3	—	—	—	—

Tabelle 1a (Fortsetzung). Bogen.

	Kayser u. Runge		Rowland (Sonne)		Exner u. Haschek		Holtz I. N.	
3653,	,62	4	—	—	—	—	,494	2 anp.
44,	—	—	—	—	,90	8	,757	6
44,	,45	10 R	,555	5	,53	20	,403	10
31,	—	—	—	—	,01	8	0,958	6
30,	,82	8 R	1,124	2	,87	20	,739	8
24,	,15	8 R	,258	3	,19	10	,106	8
18,	—	—	,441 ?	3	—	—	—	—
17,	—	—	,855 ?	1	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
3487,	,76	6 r	,857	0	,82	4	,613	6 r
74,	,98	4 r	—	—	5,01	2	,779	4 r
68,	,68	4 r	—	—	,70	1	,489	4 r
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
3361,	,92	8 v	—	—	,95	10	,904	8 v
50,	,22	8 v	—	—	,25	5	,188	8 v
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
44,	,49	6 v	—	—	,52	2	,491	6 v
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
3286,	,26	4 r	—	—	,35	1	,100	6
—	—	—	—	—	—	—	—	—
74,	,88	2 r	—	—	,95	1	,703	2 r
69,	,31	2 r	—	—	,37	1	,139	2 r
—	—	—	—	—	—	—	—	anp.
52,	—	—	,729	0	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
25,	,74	4 v	—	—	,6	1 u	,862	4 v
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
3215,	,15	4 v	—	—	,0	1 u	,126	4 v
09,	,68	2 v	—	—	—	—	,892	2 v
3181,	,40	4	,387	3	,43	3	,274	4
79,	,45	6	,453	5	,50	15	,332	6
70,	,23	1 u	—	—	—	—	—	—
66,	,95	1 U	—	—	—	—	—	—
58,	,98	6	9,000	2	9,01	10	,866	6
50,	,85	2 u	—	—	—	—	,714	2 u
40,	,91	2 u	—	—	—	—	,720	2 u
36,	,09	1 u	—	—	—	—	5,868	1 u

Tabelle 1b (Fortsetzung). Funken.

	Eder u. Valenta	Exner u. Haschek	Holtz I. N.
3653,	,606 2	—	—
—	—	—	—
44,	,466 8	,53 4	,4 4 U
—	—	—	—
30,	,812 6 v	,86 3	,7 4 U } anp.
24,	,162 5 v	,20 2	,1 2 U }
—	—	—	—
—	—	—	—
01,	,957 2 u	2,2 1 u	—
3594,	,259 1	—	—
87,	,156 4 U	—	—
35,	,60 2	—	—
10,	,97 4	—	—
05,	,00 5	—	—
3487,	,87 2 r	,88 1	—
74,	,96 2 r	—	—
—	—	—	—
56,	,58 2	—	—
44,	,53 3	—	—
3387,	,99 3	—	—
72,	,930 6	—	,57 2 U } anp.
61,	,374 6	—	,60 2 U }
50,	—	—	,2 ? 2 U }
49,	,568 6	—	—
49,	,199 4	—	—
—	—	—	—
35,	,30 2	—	—
32,	,26 2 u	—	—
23,	,09 6	—	—
—	—	—	—
3278,	,74 2	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—
61,	,70 4	—	—
—	—	—	—
48,	,71 3	—	—
42,	,11 3	—	—
39,	,15 3	—	—
36,	,70 5	—	—
34,	,68 6	—	—
—	—	—	—
24,	,42 1	—	—
23,	,00 2	—	—
18,	,45 1	—	—
17,	,05 1	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—
3181,	,409 8 R	,60 10 R	,4 8 Ur anp.
79,	,447 10 R	,51 50 R	,333 10 R
70,	,2 1 u	—	—
—	—	—	—
59,	,013 10 Rr	,06 50 R	8,865 10 R
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—

Tabelle 1a (Fortsetzung). Bogen.

	Kayser u. Runge		Rowland (Sonne)		Exner u. Haschek		Holtz I. N.	
3117,	,74	1 U	—		—		—	
07,	,96	1 U	—		—		—	
—	—	—	—		—		—	
01,	,87	1 U	—		—		—	
—	—	—	—		—		—	
—	—	—	—		—		—	
—	—	—	—		—		—	
—	—	—	—		—		—	
—	—	—	—		—		—	
—	—	—	—		—		—	
3009,	—	—	,302	1	,30	3	,210	2
06,	,95	4	,982	0	,97	4	,859	4
00,	—	—	,913	000	,96	2	,878	4
2999,	,76	4	,748	0	,74	2	,653	2
97,	,47	4	,437	2	,41	3	,311	3
95,	,06	4	,057	000	,06	3	4,961	3
—	—	—	—		—		—	
—	—	—	—		—		—	
—	—	—	—		—		—	
—	—	—	—		—		—	
—	—	—	Saunders		—		—	
—	—	—	—		—		—	
2398,	,66	8 R	2399,		,66	1 R	,587	8 R
—	—	—	—		—		—	
—	—	—	—		—		—	
—	—	—	—		—		—	
2275,	,60	6 R	2276,		—		—	
—	—	—	—		—		—	
—	—	—	—		—		—	
00,	,84	2 R	2201,		—		—	
—	—	—	—		—		—	
2151,	—	—	2151,		—		—	
—	—	—	—		—		—	
—	—	—	—		—		—	
—	—	—	2118,		—		—	
—	—	—	—		—		—	
—	—	—	—		—		—	
—	—	—	2098,		—		—	
—	—	—	—		—		—	
—	—	—	84,		—		—	
—	—	—	—		—		—	
—	—	—	73,		—		—	

Tabelle 1b (Fortsetzung). Funken.

	Eder u. Valenta		Exner u. Haschek		Holtz I. N.	
—	—		—		—	
—	—		—		—	
03,	,92	2	—		—	
—	—		—		—	
3092,	,84	8	—		—	
88,	,11	4	—		—	
82,	,21	8	—		—	
78,	,67	3	—		—	
75,	,39	2	—		—	
73,	,06	1	—		—	
66,	,40	3 u	—		—	
09,	,32	3	,30	2	,211	2
06,	,98	4	,94	3	,854	4
00,	—		,97	2	,874	2
2999,	,74	2	,75	1	,651	2
97,	,2	1 u	,42	2	,306	3
95,	,08	3	,06	2	4,955	3
36,	,83	4 u	—		—	
28,	,92	4 u	—		—	
16,	,44	2 u	—		—	
2660,	,53	4	—		—	
2575,	,22	3	—		—	
68,	,09	3	—		—	
2398,	,73	2 u	,66	1 R	,594	6 Rr
73,	,24	2	,27	I	—	
13,	,02	1	—		—	
09,	,20	1	—		—	
2290,	,09	1	—		—	
75,	,44	2	—		,5	6 Rr
59,	,5	1 u	—		—	
08,	,95	2	,9	1 u	,7	6 r
00,	,5	1/3 u	—		,5	2 u
2198,	,03	2	—		7,8	5 r
—	—		—		—	
33,	,0	1/2	—		2,2	2 u
31,	,2	1/2	—		4	2 u
23,	,0	1/2	—		4,1	1 u
—	—		—		—	
2113,	,01	1	—		2,7	5 r
03,	,47	1	—		3,1	5 r
2099,	,87	1	—		—	
—	—		—		—	
86,	,64	1	—		—	
—	—		—		—	
,81	,53	1	—		—	
—	—		—		—	

anp.



Tabelle 2.  
Bandengruppen (Chloridbanden.)

I.		II.	
6211,534	Alle unscharf nach Violett, Intensität abnehmend	6184,729	Alle unscharf nach Violett, Intensität abnehmend
10,489			
09,545			
08,713			
07,952			
07,292			
06,727			
06,271			
05,909			
—	Kante	—	Kante
—			

III.	
—	Alle unscharf nach Violett, Intensität zunehmend
—	
5961,86	
58,97	
56,29	
53,75	
51,37	
49,11	
46,97	
44,96	
43,08	
41,31	
39,66	
38,14	
36,74	
35,46	
33,99	
—	Kante
—	

Tabelle 3.  
Verunreinigungen.

Barium.		Magnesium.	
Bogen	Funken	Bogen	Funken
6141,731	—	5183,602	—
4934,094	—	5172,680	—
Silicium.		2852,123	2852,128
		2802,718	2802,718
2881,592	2881,591	2795,540	2795,543
Strontium.		—	2783,989
4607,342	4607,341	—	2781,432
4215,512	4215,510	—	2779,844
4077,714	4077,708	—	2778,283
		—	2776,702

Tabelle 4.  
Luftlinien im Funken.

5005,2	N	4153,5	O
01,3	N	46,0	N
4649,09	N	33,64	N
42,2	N	24,01	O
30,57	N	4119,23	O
21,45	N	04,84	O
13,97	N	4097,15	N
01,47	N	75,93	O
4447,03	N	72,23	O
16,89	O	69,85	O
14,9	O	3995,17	N
4366,98	O	3749,44	O
45,56	O		

Am Schluß meiner Arbeit spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser, für gütige Anregung und Förderung meinen herzlichsten Dank aus.

### Literatur.

- 1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. 5. 235—263. 1910.
- 2) T. Royds, The constitution of the electric spark. Phil. Trans. A 206. 333—347. 1908.
- 3) T. Royds, Further experiments on the constitution of the electric spark. Phil. mag. (6) 19. 285—290. 1910.
- 4) G. A. Hemsalech, Sur les durées relatives des raies du calcium dans l'étincelle de self-induction. Comptes rendus etc. 151. 220—223. 1910.
- 5) B. Dunz, Bearbeitung unserer Kenntnisse von den Serien. Dissertation. Tübingen 1911.
- 6) F. A. Saunders, Series in the spectra of calcium, strontium and barium. Astrophys. Journ. 32. 153—178. 1910.
- 7) F. A. Saunders, Single-line series in the spectra of Ca and Sr. Phys. rev. 30. 270—271. 1910.
- 8) B. E. Moore, On the magnetic separation of the spectral lines of calcium and strontium. Astrophys. Journ. 33. 385—394. 1911.
- 9) O. Reichenheim, Über die Spektren der Anodenstrahlen. Ann. d. Phys. (4) 33. 747—762. 1910.
- 10) L. Janicki, Die Beschaffenheit der Spektrallinien der Elemente. Ann. d. Phys. (4) 29. 833—868. 1909.
- 11) O. J. Lee, Effects of variations of vapor-density on the calcium lines *H*, *K* and *g* ( $\lambda$  4227) Astrophys. Journ. 34. 397—403. 1911.
- 12) H. Oellers, Beschaffenheit und Verteilung der Emission im Bogenspektrum verschiedener Metalle. Zeitschr. f. wiss. Phot. X. 374—432. 1912.

- 13) J. Meunier, Sur les spectres de combustion des hydrocarbures et de différents métaux. *Comptes rendus etc.* **152.** 1760—1762. 1911.
- 14) J. Barnes, Note on the calcium bands at  $\lambda$  6382 and  $\lambda$  6389. *Astrophys. Journ.* **31.** 175—176. 1910.
- 15) J. M. Eder und E. Valenta, Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirk der Bogenspektren. *Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien.* **119.** 2a. 519 bis 613. 1910.
- 16) J. M. Eder und E. Valenta, Wellenlängen im roten Bezirk der Funkenspektren. *Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien.* **118.** 2a. 511—524. 1909.
- 17) J. M. Eder und E. Valenta, Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirk der Funkenspektren. II. Teil. *Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien.* **118.** 2a. 1077—1100. 1909.
- 18) G. A. Hemsalech et C. de Watteville, Sur les régions jaune, orangée et rouge du spectre de flamme à haute température du calcium. *Comptes rendus etc.* **149.** 1369—1372. 1909.
- 19) St. John, The absolute wave-lengths of the *H* and *K* lines of calcium in some terrestrial sources. *Astrophys. Journ.* **31.** 143—156. 1910.
- 20) Th. Lyman, Spark spectra of the alkali earths in the Schumann region. *Astrophys. Journ.* **35.** 341—353. 1912.
- 21) H. Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung im physik. Institut der Universität Bonn. *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **325—342.** 1903.
- 22) H. Kayser, *Handbuch der Spektroskopie.* **1.** 471 ff.
- 23) P. E. Dhein, Messungen am Funkenspektrum des Palladiums. *Dissert. Bonn* 1912. S. 11.
- 24) H. Kayser, *Handbuch der Spektroskopie.* **1.** 644.
- 25) F. Exner und E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. **1.** 27. Leipzig, bei Deuticke. 1911.
- 26) W. J. Humphreys and J. F. Mohler, Effect of pressure on the wave-lengths of lines in the arc spectra of certain elements. *Astrophys. Journ.* **3.** 114 bis 137. 1896. — W. J. Humphreys, A further study of the effect of pressure on the wave-lengths of lines in the arc spectra of certain elements. *Astrophys. Journ.* **4.** 249—262. 1896.
- 27) Chr. Keller, Über die angebliche Verschiebung der Funkenlinien. *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **4.** 209—232. 1906.
- 28) K. Schmitz, Messungen im Bariumspektrum. *Dissert. Bonn* 1912.
- 29) F. L. Cooper, Measurements of wave-lengths of the sparc spectra of chromium and calcium: also . . . *Astrophys. Journ.* **29.** 329—364. 1909.

# Die Verteilung der Emission in dem Bogen zwischen Metallstäben für Wellenlängen unterhalb $\lambda = 4000$ .

Von Heinrich Könemann.

(Fortsetzung aus Heft 3.)

## II. Bemerkungen zu den Tabellen.

1. Sn. Vergleicht man die vorstehende Tabelle, so findet man  $\frac{7}{10}$  aller Linien am — Pol verstärkt, darunter auch ein großer Teil der gesetzmäßig gelagerten Linien. Von den enhanced lines<sup>15)</sup> sind auffallenderweise nicht vorhanden 3906, 2657 und 2643, während 3219 und 2618 gefunden wurden. Die gefundenen e. l. waren am — Pol verstärkt, 3351 sogar nur am — Pol sichtbar. Bei Beurteilung dieser e. l. ist im Auge zu behalten, daß ich wegen des niedrigen Schmelzpunktes des Metalles nur geringe Stromstärken benutzen konnte, also der Bogen kurz war und wegen des Abschmelzens des + Poles unregelmäßig brannte.

2. Zn. Die Tabelle zeigt weniger Eigentümlichkeiten. Fast

Tabelle 2. Zn.

Serie	$\lambda$				Intensitätsablesung		
	Bogen	I	Funke	I	— Pol	Mitte	+ Pol
I N I 4	3740,12	4			2	1	2
	3345,13	10R	3345,20	300	15	15	20
	03,03	8R	03,10	100	15	15	15
	02,67	8R	02,75	200	10	12	15
I N II 4	3282,42	8R	3282,49	100	4	5	6
			34,4	1u	1	2	2
II N I 4	3075,99	8R	3076,03	5	4	4	4
	72,19	10R	72,23	10r	5	4	6
II N II 4	35,93	10R	36,00	5r	3	3	3
	18,50	8r	18,53	3r	5	4	5
II N III 4	2800,90	7R	2801,15	10r	12	10	12
	2771,05	6R	2771,10	8r	12	10	12
I N I 5	70,94	8R			10	8	10
	12,60	8r	12,70	2r	8	6	8
II N I 5	2684,29	8r	2684,40	2	8	6	8
	70,67	6r	70,74	2	4	3	4
II N II 5	08,65	8R	08,75	3r	9	8	10
	2582,57	8R	2582,70	2	8	7	10
I N I 6	70,00	6R	70,05	1u	4	4	5
	67,99	6r			3	3	3
II N I 6	58,03	8	58,22	200	4	0	3
	42,53	6r			2	3	4
II N II 6	16,00	6U	16,00	2	4	5	6
	02,11	4	02,28	100	3	0	2
I N I 7	2493,67	4u			4	5	6
	84,7	1			1	1	1
II N I 7	79,85	4r	80,30	3	1	0	1

$\frac{1}{6}$  aller Linien ist gleich und bei  $\frac{2}{6}$  der + Pol stärker als der – Pol. Von den e. l. sind nur gefunden 3234 und 2484. Die zweite ist in allen Teilen gleich. Die erste am + Pol und in der Mitte leicht verstärkt. Auch 2558 und 2502 sind als e. l. angegeben. Von denselben ist die erste von Kayser und Runge und von Exner und Haschek auch als Bogenlinie angegeben, während die zweite nur von Kayser und Runge als Bogenlinie geführt wird. Außerdem gehören sie zu den Paaren mit gleicher Wellendifferenz. Sie fallen auch insofern aus der Reihe heraus, als sie zu den wenigen gehören, die am – Pol verstärkt sind. Sie verhalten sich ähnlich wie H und K im Ca. Die Serienlinien sind gewöhnlich an beiden Polen stärker, von denen aber der positive Pol überwiegt.

3. Pb. Auch bei Pb treten keine starken Eigentümlichkeiten

Tabelle 3. Pb.

	$\lambda$				Intensitätsablesung		
	Bogen	I	Funke	I	– Pol	Mitte	+ Pol
	3740,10	5 R	3740,28	30	4	4	6
			3689,4	2	10	10	10
	3683,60	6 R	83,64	50 R	1	1	1
	71,65	3 R	71,72	10	4	4	4
	39,71	6 R	39,72	20 R	20	20	20
	3572,88	5 R	73,03	20 r	3	3	3
	3262,47	4			5	4	6
	40,31	4			4	4	4
	20,68	4	3220,7	1	6	5	6
	2980,29	2 u			1	1	1
	2873,40	4 R	2873,42	10 R	8	6	8
			64,5	1 R	4	4	4
	33,17	6 R	33,13	15 R	15	15	15
	23,28	4 R	23,29	10 R	10	9	10
	02,09	5 R	02,10	30	15	14	15
	2697,72	4 RU	2697,6	1 u	5	4	5
	63,26	4 R	63,22	10 R	8	7	8
	57,16	2	57,17	1	2	2	2
	50,77	5 U	50,4	2 u	6	5	6
	28,36	2 R	28,47	2	6	5	6
	14,26	5 R	14,29	10 R	11	10	11
	2577,35	4 R	2577,40	5 R	7	7	7
	2476,48	4 R	2476,49	6 R	6	4	5
	46,28	4 R	46,46	4	6	4	5
	43,92	4 R	44,10	4	6	4	5
	28,71	4	28,82	2	2	2	2
	11,80	4 R	11,85	2	6	4	5
	02,04	4 R	02,18	3	4	3	4
	2399,69	3 R	2399,70	1	2	2	3
	93,89	5 R	93,70	4 R	8	7	8
	88,89	3 R	89,00	1	3	3	3
	32,54	4 R	32,63	1	4	3	3

hervor. Etwa  $\frac{2}{5}$  aller Linien sind gleich und die Hälfte stärker an den Polen als in der Mitte. Unter sich sind die Pole gleich bei  $\frac{4}{5}$  aller Linien. Von den e. l. erscheinen einige; andere an und für sich starke Linien wie 3854, 3176 und 3044 wurden nicht gefunden, während 3952, 3786 sehr deutlich waren, namentlich erstere. Daß die schwächeren Funkenlinien nicht auftreten, mag auch seine Ursache haben in der niedrigen Temperatur der Elektroden und der geringen elektrischen Dichtigkeit wegen des schwachen Stromes, der benutzt werden mußte. Bei leicht schmelzbaren Metallen ist der Bogen im Ultraviolett ja verhältnismäßig lichtschwach.

4. Ca. Auffallend ist bei Ca das gänzlich verschiedene Verhalten der P- und Funkenlinien einerseits und der Serienlinien andererseits. Während die beiden ersten Gruppen ausnahmslos am - Pol verstärkt sind, neigen die Bogenlinien zu einer Verstärkung am + Pol. Jedoch ist letztere weniger auffallend; bei vielen sind

Tabelle 4. Ca.

Serie	$\lambda$				Intensitätsablesung		
	Bogen	I	Funke	I	- Pol	Mitte	+ Pol
P <sub>1</sub> H	3968,63	10R	3968,64	10R	15	13	10
II N II <sub>4</sub>	57,23	6r	57,23	4	0	1	2
II N III <sub>4</sub>	49,09	4r	49,10	3	0	0	1
P <sub>1</sub> K	33,83	10R	33,80	10R	15	12	10
P <sub>2</sub>	3737,08	4	3737,09	10r	8	4	4
P <sub>3</sub>	06,18	4	06,19	10r	8	4	4
IN I <sub>5</sub>	44,45	10R	44,47	8	6	6	7
IN II <sub>5</sub>	30,82	8R	30,81	6v	5	5	6
IN III <sub>5</sub>	24,15	8R	24,16	5v	4	3	4
II N I <sub>5</sub>	3487,76	6r	3487,87	2r	3	3	5
II N II <sub>5</sub>	74,98	4r	74,96	2r	2	1	4
II N III <sub>5</sub>	68,68	4r	* 68,70	1	2	0	2
			3387,99	3	1	0	0
IN I <sub>6</sub>	3361,92	8v	61,37	6	2	0	2
IN II <sub>6</sub>	50,22	8v	* 50,25	5	4	5	7
IN III <sub>6</sub>	44,49	6v	* 44,52	2	3	2	3
II N I <sub>7</sub>	3181,40	4	3184,41	8Rr	2	1	2
P <sub>4</sub>	79,45	6	79,45	10Rr	10	4	5
P <sub>5</sub>	58,98	6	59,01	10Rr	10	5	5
	3006,95	4	3006,98	4	4	2	4
	2999,76	4	2999,74	2	2	1	2
	97,47	4	97,2	1u	2	1	2
	95,06	4	95,08	3	3	1	3
			36,83	4u	3	0	0
			28,92	4u	3	0	0
			2660,53	4	2	0	0
			2575,22	3	4	0	0
S	2398,66	8R	2398,73	2u	5	4	6

beide Pole gleich oder der + Pol verstärkt. Die von Steinhausen angegebenen e. l. 3968, 3933, 3737, 3706, 3181, 3179, 3158 fallen mit Ausnahme von 3181 mit der P-Reihe zusammen. Die letztere Linie 3181 ist aber auch als Serienlinie verzeichnet und hat nach meiner Beobachtung den Charakter einer Bogenlinie.

5. Tl. Bei Tl überwiegt der — Pol. Nur bei 2552 ist der + Pol stärker als der — Pol. Die drei nur von Hartley und Adeney<sup>16)</sup> im Funken gemessenen Linien 3682, 3271, 3246 fügen

Tabelle 5. Tl.

Serie	$\lambda$				Intensitätsablesung		
	Bogen	I	Funke	I	— Pol	Mitte	+ Pol
H I 2	3775,87	10 R	3775,89	20 R	20	15	15
II N II 3			* 3682,2		4	4	2
IN I 4			3529,54		8	8	6
IN I 4			19,39		15	15	10
			* 3271,6		1	1	1
			* 46,6		1	1	0
II N I 4	3229,88	10 R	3229,90	I	8	7	6
IN I 5	2921,63	6 R	2921,7	I u	5	4	3
IN I 5	18,43	10 R	18,47	I u	8	6	7
G	2895,52	4 v			3	2	0
II N I 5	26,27	8 R			6	4	3
IN II 4	2767,97	10 R	2768,00	2 R	8	4	5
IN I 6	10,77	4 R	* 10,90	4 u	4	2	2
IN I 6	09,33	8 R	09,3	4 u	5	3	4
IN I 6	2665,67	2 U	2665,8	I	4	2	3
IN I 7	09,86	4 R			1	1	1
IN I 7	09,08	6 R			6	3	4
II N I 7	2585,68	4 R			3	1	2
II N II 4	80,23	8 R	2580,30	I	5	3	4
IN I 8	52,62	6 R			2	3	3
II N I 8	38,27	2 R			1	1	1
IN I 9	17,50	4 R			1	1	1
IN II 5	2379,66	8 R	* 2379,68	10 R	6	3	4

sich dem allgemeinen Bilde gut ein. Die von Steinhausen angegebenen e. l. haben jedenfalls nur eine geringe Intensität und wurden nicht gefunden. Die Linien zeigen außerordentlich starke Selbstumkehrungen; an den Polen, besonders am — Pole finden sich strahlenartige Verbreiterungen, nur die Mitte zwischen den Polen ist frei davon.

6. Cd. Cd ist im ultravioletten Teil ziemlich linienreich, ohne in den einzelnen Linien große Verschiedenheiten zu zeigen; fast  $\frac{2}{3}$  aller Linien der Tabelle sind an den Polen und in der Mitte gleich. Die Serienlinien sind stellenweise verschieden, doch nicht auffallend

Tabelle 6. Cd.

Serie	$\lambda$				Intensitätsablesung		
	Bogen	I	Funke	I	—Pol	Mitte	+ Pol
I N I 4	3610,66	10 R	3976,8	6	2	1	1
			35,7	3	3	2	2
			3808,2	3	4	4	4
			3610,7	10	20	20	20
			3535,82	8	7	7	7
			00,13	4	4	4	4
I N II 4	3466,33	10 R	3494,04	4	5	5	5
			81,86	5u	3	3	3
			66,35	10	15	15	15
			60,11	3	3	3	3
I N III 4	03,74	10 R	12,62	4	6	6	6
			03,77	10	12	10	10
			3277,11	2	5	5	5
			69,90	3	6	6	6
II N I 4	52,63	8 r	61,19	8	8	8	8
			59,12	2	1	1	1
			56,69	2	4	4	4
			52,69	8u	6	6	6
			47,70	3	6	6	6
			24,34	3	2	2	2
II N II 4	3133,29	2 r	21,61	3	1	1	1
			3197,94	4	2	2	2
			33,35	8r	10	10	10
			13,06	4	2	2	2
II N III 4	3081,03	6 r	3095,57	8r	1	1	1
			81,00	5r	7	7	7
			68,93	4r	6	6	6
			65,08	6	2	2	2
			59,33	6u	4	4	4
			53,21	4u	4	4	4
			35,86	3	2	3	4
			17,37	4u	2	2	2
I N I 5	05,53	1 r	09,11	2U	1	3	4
					2	2	2
					2	2	2
					2	2	2
I N II 5	2980,75	8 R	2980,79	10	15	12	15
			61,6	2	5	3	6
I N I 5	2881,34	4 R	2881,35	2U	13	12	15
			68,40	4r	4	4	4
I N III 5	62,36	4 v	62,0	2	7	6	7
			37,01	8R	2	2	2
II N II 5	2775,09	6 r	37,04	8U	2	2	2
			33,17	4	12	10	12
			02,07	4	8	8	10
			2795,62	2	1	1	1
I N I 6	64,29	2 R	75,05	4u	6	5	6
			64,07	4U	8	8	8
II N III 5	63,99	6 R			11	10	12
			48,68	2r			
II N I 6	33,97	4 r	48,68	10	1	0	1
			34,08	3u	4	2	4
I N II 6	12,65	6 r	12,72	1u	2	2	3
			07,14	3	2	2	2
I N I 7	2677,65	8 d	2677,74	4u	12	10	15
			60,45	4r	3	3	3



Tabelle 6. Cd (Fortsetzung).

Serie	$\lambda$				Intensitätsablesung		
	Bogen	<i>I</i>	Funke	<i>I</i>	— Pol	Mitte	+ Pol
I N III 6	2639,63	6 R	2639,59	u	7	6	8
II N I 7	32,29	2 r	33,1	1	2	2	3
II N III 6	2592,14	2 r	2592,3	1	2	2	3
			86,95	2 u	2	2	2
I N II 7	80,33	2 U	80,5	1	7	7	8
	73,12	4	73,15	10	1	0	1
II N II 7	53,61	4 r	52,27	4 U	2	2	2
I N III 7	44,84	2 u	44,9	1	2	2	3
			2478,67	4	5	5	5
			45,67	3 u	2	3	4
			33,4	1 u	1	2	3
			2382,16	1	12	10	15
			55,4	1	2	2	2
	2329,35	8 R	29,38	6	12	10	12
	21,23	1	21,25	7	2	2	2
	12,95	4	12,88	10	2	2	2
	06,72	4 R	06,72	4	5	5	5
	2288,10	10 R	2288,12	8 R	4	5	8
	67,53	4 R	67,52	3	5	5	5
	65,13	4 R	65,04	8 R	6	6	6
	39,93	6 R	39,94	4 u	6	5	6

Von den von Steinhausen als e. l. angegebenen Linien wurden viele nicht gefunden, selbst nicht solche mit großer Intensität, wie 3958, 3940, 3250, während andere wie 3221, 2707 und 2433, die sonst mit geringerer Intensität angegeben wurden, erschienen. Ganz im Gegensatz zu dem Verhalten der e. l. im Ca sind sie in ihrem ganzen Verlaufe gleich; eine Ausnahme machten nur 3977 und 2433, wo kleinere Unterschiede auftreten; auf 2778 und 2572 ist weniger Gewicht zu legen, da dieselben auch als Bogenlinien gefunden sind.

7. Mg. Ähnlich wie bei Cd zeigen sich auch hier die Serienlinien etwa zur Hälfte am + Pol schwach verstärkt, die Mitte schwächer als die Pole, sonst sind sie gleich; eine einzige Ausnahme macht die Linie 2936, die am — Pol verstärkt und in der Mitte bedeutend geschwächt ist. Dieselbe ist aber auch eine starke Funkenlinie und von Lockyer<sup>17)</sup> als e. l. angegeben. Die beiden nicht als Bogenlinien angegebenen Linien 3050, 3046 sind in der Mitte schwächer und an den Polen gleich. Die anderen von Lockyer angegebenen e. l. sind ziemlich schwache Funkenlinien bis auf 2936, 2928, 2798 und 2790. Davon sind die drei ersten

Tabelle 7. Mg.

Serie	$\lambda$				Intensitätsablesung		
	Bogen	I	Funke	I	—Pol	Mitte	+ Pol
IN I 4	3838,44	10R	3838,42	10R	11	10	12
IN II 4	32,46	10R	32,46	9R	8	7	8
IN III 4	29,51	10R	29,47	8R	8	7	8
IN I 4	3336,83	10R	3336,89	8	9	8	10
IN II 4	32,28	8U	32,38	5	5	4	6
IN III 4	30,08	8u	30,15	3	3	3	4
IN I 5	3097,06	10R	3097,11	2	14	12	15
IN II 5	93,14	8R	93,17	2	5	5	6
IN III 5	91,18	8R	91,24	1	4	4	4
	* 74,20	2	74,11	2	3	0	3
			50,75	1	3	1	3
			46,80	1	2	1	2
IN I 5	2942,21	8u	*2942,18	1r	4	3	6
IN II 5	38,67	6u			3	2	4
IN III 5	36,99	4u	36,81	10u	5	2	4
	28,74	4	28,89	10R	5	2	4
	15,57	4	15,58	6	5	2	4
IN I 6	2852,22	10R	2852,29	7R	20	15	20
IN II 6	48,53	4U	48,44	2	3	3	3
IN III 6	46,91	4U	47,08	2	2	2	2
	17,2	1	17,29	2	2	0	2
	15,8	1	15,67	2	2	0	2
	11,2	1	11,35	2	2	0	2
	09,2	2	09,88	2	2	0	2
	2798,07	4	2798,12	5R	4	3	4
	95,63	10R	95,63	10R	8	8	8
	90,88	4	90,97	10R	4	3	4
	83,08	8R	83,08	6	5	5	5
IN I 6	81,53	8R	81,52	5	5	5	5
	79,94	10R	79,94	10	5	5	5
IN II 6	78,36	8R	78,38	5	5	5	5
IN III 6	76,80	8R	76,80	6	5	5	5
IN I 7	36,84	2U	36,81	1u	6	5	8
IN II 7	33,80	2U	33,3	1u	4	4	6
IN III 7	32,25	2U			2	2	3
IN I 7	2698,44	2u			2	2	4
IN II 7	95,53	2u			2	2	3
IN III 7	93,97	2u			1	1	1

am — Pol verstärkt und in der Mitte schwächer, bei 2790 sind die Pole gleich.

8. Al. Im Gegensatz zu den anderen Tabellen gewährt die des Al ein außerordentlich einheitliches Bild: alle Linien sind am + Pol verstärkt. Die Unterschiede der Pole fallen bei den Serienlinien im allgemeinen stärker aus als bei den Funkenlinien. Auch die e. l. sind am + Pol verstärkt, aber die Unterschiede sind nicht so hervorstechend, abgesehen von 3944, die ja auch als starke Bogenlinie verzeichnet ist.

Tabelle 8. Al.

Serie	$\lambda$				Intensitätsablesung		
	Bogen	I	Funke	I	— Pol	Mitte	+ Pol
HN I 3	3961,68	10 R	3961,74	100	4	8	12
HN II 3	44,16	10 R	44,22	50 r	4	8	10
			3713,85	3 u	2	3	4
			02,70	2 u	1	2	3
			3612,62	20	1	2	3
			01,98	30	1	2	3
			3587,05	100 u	1	1	2
HN I 4	3092,95	6 R	3092,95	1	4	6	10
HN II 4	82,27	10 R	82,27	10 r	4	6	8
	66,28	6	66,40	1	1	2	3
	64,42	6	64,55	1	1	2	3
	60,04	6			1	2	2
	57,26	6	57,40	2	1	2	3
	54,81	6	54,90	1	2	3	4
	50,19	6			1	1	2
HN I 4	2660,49	10 R	2660,50	3	2	4	7
HN II 4	52,56	10 R	52,60	2	2	4	6
HN I 5	2575,49	4 R	2575,52	1 r	2	6	8
HN II 5	68,08	10 R	68,11	3 r	2	5	7
	2426,22	4 r			0	0	1
	19,64	2 r			0	0	1
HN I 5	2378,52	6 R			0	2	4
HN I 6	73,45	4 R	2373,3	2 u	1	3	6
HN II 5	72,21	4 R	72,11	3	0	1	2
HN II 6	67,16	10 R	67,18	2	1	3	6
	21,64	4	21,68	2	0	0	3
	19,12	2	19,12	1	0	0	2
	17,55	2	17,53	1	0	0	2
	13,60	2	13,61	1	0	0	2
	12,56	2	12,54	1	0	0	2
HN I 7	2269,20	8 R	2269,15	1	0	3	6
HN II 7	63,52	8 R	63,50	1	0	2	5
HN I 8	10,15	4 R			0	2	5
HN II 8	04,73	4 R			0	2	4
HN I 9	2174,13	1 R			0	0	3

9. Cu. Innerhalb des gemessenen Bereiches zeigt Cu charakteristische Eigentümlichkeiten. Über die Hälfte aller Linien ist am — Pol verstärkt. Dabei zeigen die starken Funkenlinien die größten Unterschiede, z. B. 2545, 2400. Wie schon früher von Fabry und Buisson u. a. behauptet wurde, wachsen diese Unterschiede zwar, je weiter man in das Ultraviolett kommt, namentlich zwischen 2800 und 2300 Å; dann zeigen sich aber wieder viele Bogenlinien. Von 2800—2300 haben die Funkenlinien fast ausnahmslos den Charakter der e. l. Wo die Linien im Funken und im Bogen mit fast gleicher Intensität angegeben sind, finden sich keine großen

Tabelle 9. Cu.

Serie	$\lambda$				Intensitätsablesung		
	Bogen	<i>I</i>	Funke	<i>I</i>	— Pol	Mitte	+ Pol
IN II 5	4022,83	10r	4022,91	4	6	5	6
	3976,12	1U	3976,14	1U	4	1	0
	64,40	1U	64,27	1U	2	1	0
	47,09	1U	47,00	1U	2	1	0
	33,20	1U	33,11	1U	4	2	0
	3684,75	2u	3684,8	1u	4	4	4
	32,65	2u	32,67	2v	3	3	4
	10,86	2u	11,08	1u	1	0	1
	02,11	6u	02,10	4u	2	1	1
	3599,20	6u	3599,24	4u	1	1	1
	33,84	4u	33,79	2u	4	4	4
	27,55	4u	27,56	2	2	1	2
	24,31	2u	24,36	3	1	0	1
	20,07	4u	20,20	3	1	0	1
	12,19	6u	12,16	3	3	3	3
	3483,82	4u	3483,82	4	3	1	1
	76,07	4u	76,03	3	3	2	2
	54,76	4u	54,64	1u	12	6	6
	3375,74	2u	3375,8	1u	2	0	0
	37,95	4	38,00	4	6	6	6
	17,28	4u	17,35	2	3	1	2
	08,10	8u	08,10	7	5	4	5
	3290,62	6U	3290,60	3	3	3	3
	79,89	2	79,89	3	5	5	5
	74,06	10R	74,09	8	15	15	15
	47,65	10R	47,65	10	12	12	12
	43,21	4u	43,13	3u	3	1	2
	35,74	4u	35,68	3	3	1	2
	31,19	4u	31,25	2	3	1	2
	3194,17	4	3194,15	6	4	3	4
	75,81	2U			3	3	3
	69,73	4u	69,68	3u	3	1	2
	60,09	2	59,85	6u	2	1	0
	56,74	2			2	1	2
	46,93	4u	46,84	1u	3	2	2
	42,47	4u	42,38	1u	2	1	1
	28,73	4u	28,80	1	2	1	2
	26,22	6u	26,16	6	3	2	3
	16,48	4u	3116,34	1u	2	1	2
	08,64	6u	08,55	5	3	2	2
	3099,97	4u	3099,93	5	2	1	1
	73,89	4	73,82	1	3	2	2
	63,50	6	63,50	3	4	4	4
	36,17	6	36,15	3	4	4	4
	10,92	4	10,93	3	4	4	4
	2997,46	4	2997,47	1	3	3	3
	61,25	6R	61,20	5	6	6	6
	2883,03	4	2883,05	1	4	3	4
	75,66	2U			2	2	2
			58,28	1u	2	1	1
			37,66	2u	3	0	0
	24,50	4	24,47	6	8	0	0
			2795,60	2	2	0	0

Tabelle 9. Cu (Fortsetzung).

Serie	$\lambda$				Intensitätsablesung		
	Bogen	<i>I</i>	Funke	<i>I</i>	— Pol	Mitte	+ Pol
	2769,37	1 U	2769,89	8	5	0	0
	68,94	4 u			1	1	2
	66,50	10 R r	66,47	2	6	6	6
			45,57	6	2	0	0
			41,18	6	2	0	0
			37,65	3	2	0	0
	24,04	4 U	24,1	2 u	2	1	2
			22,00	4	2	0	1
			19,01	6 u	3	0	1
			13,77	8	3	0	0
			03,45	9	3	0	0
			01,30	10	3	0	1
			2689,58	10	3	0	0
			66,59	6	2	0	0
	2618,46	10 R	18,47	8	6	6	6
			00,53	10	4	0	0
			2599,13	8	4	0	0
			90,79	5	3	0	0
			45,09	10	6	0	0
			29,61	8	4	0	0
			18,54	3	3	0	0
			06,51	10	4	0	0
	2492,22	6 R	2492,21	6	6	6	6
			89,72	8	4	0	2
			85,99	4 u	4	0	0
			82,37	5	1	1	1
			79,8	1	1	1	1
			73,50	3	4	0	0
			68,60	8	2	0	0
	41,72	6 R	41,73	6	4	4	4
			24,69	6	2	0	0
	06,82	8 r	06,80	1	2	2	3
			03,58	8 u	4	0	0
			00,23	6	6	0	0
	2392,71	8 R r	2392,76	4	5	5	5
			76,51	5 u	3	0	0
	69,97	6	69,95	10	6	2	3
	56,68	4	56,70	6	4	0	1
			55,24	4 u	1	1	1
	03,18	6	03,18	4	4	3	4
	2294,44	2	2294,44	6	6	4	6
	76,30	4	76,30	6	6	1	3
	63,20	6 R	63,27	2	3	2	3
	47,08	4 u	47,08	7 u	5	2	5
	44,36	1	44,29	1 u	1	1	1
	42,68	4	42,68	7	4	1	2
	30,16	8 R	30,18	3 u	2	2	2
	28,95	4	28,94	4	3	0	0
	27,85	8 R	27,85	2 u	1	2	3
	25,77	6 R	25,77	2	2	1	2
	18,21	2	18,7	1 u	4	1	2
	14,68	8 R	14,80	3	2	1	2
	10,35	2	10,35	5	3	0	2

Tabelle 9. Cu (Fortsetzung.)

Serie	$\lambda$				Intensitätsablesung		
	Bogen	<i>I</i>	Funke	<i>I</i>	— Pol	Mitte	+ Pol
	2199,77	8 R	2199,76	3	3	2	3
	92,35	2 u	92,36	5	3	1	2
	89,69	2	89,69	5	2	0	1
	79,41	4	79,45	5	2	0	2
	49,05	2	49,05	4	1	0	1
	36,05	2	36,05	3	1	0	1
	26,11	2	26,09	3	1	0	1
	23,06	2	23,06	3	1	0	1
	12,19	1	12,19	2	1	0	0
	2104,88	4 R	2104,88	2	1	0	0

Unterschiede der Verteilung, z. B. bei 2724, 2618, 2492, 2441. Unterhalb 2300 sind die Linien wieder gleichmäßiger. Es ist aber in Rechnung zu ziehen, daß unter 2200 die Strahlen schon stark absorbiert werden und darum photographisch nicht mehr so wirksam sind. Serienbestimmungen liegen für den gemessenen Teil noch nicht vor.

10. Ag. Die Tabelle zeigt ein noch stärkeres Vorwiegen der Funkenlinien bei Ag als bei Cu. In Analogie zu letzterem zeigt sich denn auch eine starke Bevorzugung des — Poles; mehr als  $\frac{4}{5}$  aller Linien sind am — Pol verstärkt. Die Unterschiede sind hier stellenweise noch deutlicher hervorgekehrt, z. B. 2453, 2415, 2358, 2286, 2229. Auffallend stark ist der — Pol im äußersten Ultraviolett, namentlich unter 2350. Hieran ändern die starken Bogenlinien 2331, 2324, 2320 und selbst 2309 sehr wenig. Auch im Ag sind die Serienbestimmungen leider noch nicht durchgeführt. Auffallend ist, daß die Linie 2280, die von Eder und Valenta mit der Intensität 8 geführt wird, sich nicht vorfand.

### III.

Die gefundenen Resultate schließen sich sehr gut denen von Fabry und Buisson, Rossi und Oellers an. Zwar sind bei deren Untersuchungen nur die qualitativen Unterschiede hervorgehoben, so daß man bei dem Fehlen quantitativer Intensitäts-schätzungen über die Stärke der Unterschiede in den einzelnen Linien, abgesehen von den beigegebenen Photographien, wenig erfährt, aber die Tendenz der Verteilung bei den einzelnen Spektren tritt doch genügend hervor. In der Tabelle 11 habe ich die Resultate von Oellers und die meinigen zusammengestellt. Die

Tabelle 10. Ag.

Serie	$\lambda$				Intensitätsablesung		
	Bogen	$I$	Funke	$I$	- Pol	Mitte	+ Pol
I N II 5	4055,44	6 R	4055,46	6	20	10	20
			3933,60	5	10	3	6
II N II 5	3841,3	2 r	3840,74	1	3	2	3
I N II 6	3681,8	2 v	3682,49	1	5	3	5
	3383,00	10 R	3382,98	10	20	20	20
	3280,80	10 R	3280,80	10	20	20	20
			74,40	3	3	4	4
			49,14	2	10	10	10
	32,94	4 u	33,07	3	1	0	0
			23,37	3	1	0	0
			16,65	4	1	0	0
			3180,69	2	2	0	0
			58,73	1	3	0	0
			3064,69	1	2	2	2
	2938,42	6 u	2938,53	3	2	0	0
			34,23	4 u	4	0	0
			29,33	5	4	0	0
			20,0	3	1	0	0
			02,08	4	2	0	0
			2886,44	5	2	0	0
			73,65	5	2	0	0
			53,0	1 u	2	1	1
			* 34,52	1	1	1	1
	2824,50	8 u	24,06	2 U	2	1	2
			15,50	5	2	0	0
			02,76	1	1	0	0
			01,69	1 U	1	0	0
			2799,63	5	1	0	0
			95,60	4	2	0	0
			67,60	8	5	0	0
			56,46	4	2	0	0
			44,06	4	2	0	0
	2721,84	4	21,84	3	2	1	1
			19,1	1	1	0	0
			11,94	8	6	0	0
			11,34	2	1	0	0
			2681,43	5	1	0	0
			60,52	8	3	0	0
			57,0	4 u	1	0	0
			25,75	3	1	0	0
			14,55	6	1	0	0
			13,8	2	1	0	0
			07,0	2	2	0	0
			2599,26	3	1	0	0
			98,79	2	1	0	0
			85,8	2	1	0	0
			80,66	8	4	0	0
			64,34	3	1	0	0
			53,30	2	1	0	0
			36,7	2	1	1	2
			35,50	6	4	0	0
			23,1	1	2	0	0
			06,74	9	6	0	0

Tabelle 10. Ag (Fortsetzung).

Serie	$\lambda$				Intensitätsablesung		
	Bogen	I	Funke	I	– Pol	Mitte	+ Pol
			2504,1	3	1	0	0
			2490,7	1	1	1	1
			88,2	1	1	0	0
			86,6	2	1	1	1
			83,4	1	2	0	0
			80,55	5	4	0	0
			62,25	5	1	0	0
			53,36	7	10	0	0
	2447,94	2	47,94	8	6	0	1
			46,45	5	1	0	0
			44,3	5	2	0	0
	37,84	4	37,84	10	20	1	3
			29,6	7	4	0	0
			28,3	5	4	0	0
			22,4	3	3	0	0
			15,43	2	20	1	3
	13,26	4	13,20	10	10	0	1
			05,0	4	1	0	0
			2392,94	2 u	2	0	0
			65,8	3	2	0	0
			64,1	4	2	0	0
			60,4	1 u	2	0	0
			58,86	6	10	0	0
	2331,41	4	31,34	8	15	0	1
	24,73	4	24,69	8	15	0	1
	20,31	4	20,24	8	10	0	1
	17,10	4	17,03	8	10	2	4
	09,74	10 R	09,7	4 u	7	0	0
			2286,5	3	10	0	0
			53,5	4	10	0	1
	2248,79	4	48,80	6	10	0	2
			29,6	5	10	0	0

hinter den Elementen angegebene Zahl bedeutet das Verhältnis der an dem betreffenden Pole verstärkten Linien zu den bei dem Element gemessenen Linien überhaupt, ausgedrückt in Prozenten. Zur

Tabelle 11.

+ Pol verstärkt				– Pol verstärkt			
Oellers		Eigene Beobachtungen		Oellers		Eigene Beobachtungen	
		+ Pol verstärkt	– Pol verstärkt			– Pol verstärkt	+ Pol verstärkt
Ca	Al	100	Al 0,0	Cu	Tl	87,0	Tl 4,4
Al	Zn	40,7	Zn 7,4	Ag	Ag	84,7	Ag 2,4
Zn (?)	Mg	34,2	Mg 7,9	Mg	Sn	70,4	Sn 0,0
Cd	Cd	21,9	Cd 4,1		Cu	51,7	Cu 3,5

10\*



besseren Beurteilung habe ich auch die prozentuale Verstärkung des anderen Poles angegeben. Aus der Tabelle ergibt sich, daß die Verhältnisse, die im sichtbaren Teil des Spektrums bestehen, auch im ultravioletten sich fortsetzen, und zwar in verstärktem Maße. Nur fand sich, wie die Tabelle zeigt, bei meinen Untersuchungen der + Pol bei Mg bedeutend bevorzugt gegenüber dem – Pol, während bei Oellers das Gegenteil der Fall ist.

Aus dieser Tabelle ergibt sich auch, daß die Verstärkung am – Pol in ihrer Art pronociierter ist als die des + Poles. Um aber die Verhältnisse noch besser übersehen zu können, habe ich eine

Tabelle 12.

Element	Anzahl der Linien	Pole und Mitte gleich	Beide Pole gleich	Beide Pole stärker als die Mitte	– Pol stärker als + Pol	+ Pol stärker als – Pol
Mg	38	26,3	57,9	57,9	7,9	34,2
Al	35	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Zn	27	18,5	51,8	44,5	7,4	40,7
Sn	54	27,3	31,5	9,3	70,4	0,0
Cd	73	61,6	74,0	22,8	4,1	21,9
Pb	32	40,6	78,2	50,0	15,6	9,5
Ca	28	0,0	32,4	42,8	39,1	28,6
Cu	116	24,1	44,7	36,2	51,7	3,5
Ag	85	8,2	12,9	18,8	84,7	2,4
Tl	23	17,4	17,4	34,8	87,0	4,4

tabellarische Übersicht (Tabelle 12) beigelegt über die einzelnen Elemente, bei der die eingesetzten Zahlen wie soeben die Anzahl der Linien in Prozentsen der Gesamtzahl der gemessenen angeben.

Zunächst zeigt die Tabelle, daß die Zahl der Linien, die in allen Punkten gleiche Intensität haben, gar nicht so sehr groß ist. Im Durchschnitt ist es noch nicht  $\frac{1}{3}$  der Linien, die Mehrzahl dieser sind ausgesprochene Bogenlinien, aber nicht immer. Viel größer ist schon der Prozentsatz der Linien, wo beide Pole gleich sind.

Gewährt so die Tabelle einen Aufschluß über das Verhalten der einzelnen Elemente, so liegt es nahe, an der Hand der Tabelle umgekehrt nun die Elemente zu ordnen und dann die so gewonnenen Reihen zu vergleichen mit naheliegenden Konstanten der Elemente in physikalischer und chemischer Beziehung.

Ordnet man die Elemente nach dem Verhalten des + Poles, anfangend mit demjenigen, bei welchem der + Pol nicht verstärkt ist, so ergibt sich die Reihe

Sn 0,0; Ag 2,3; Cu 3,5; Tl 4,4; Pb 9,5; Cd 21,9; Ca 28,6;  
Mg 34,2; Zn 40,7; Al 100,0.

Eine Zusammenstellung nach dem Verhalten der Verstärkung am — Pol lieferte die Reihe

Al 0,0; Cd 7,1; Zn 7,4; Mg 7,9; Pb 15,6; Ca 39,0; Cu 51,7;  
Sn 70,4; Ag 84,7; Tl 87,0.

Eine Ordnung nach gleichen Polen gibt

Al 0,0; Ag 12,9; Tl 17,4; Sn 31,5; Ca 32,4; Cu 44,7; Zn 51,8;  
Mg 57,9; Cd 74,0; Pb 78,2.

Die beiden ersten Reihen zeigen schon, daß sich die Folge in den Elementen nicht umkehrt, woran man vielleicht denken könnte, wenn man vom + Pol zum — Pol übergeht. Cd aus der Mitte der ersten Reihe rückt in der zweiten Reihe gleich an die zweite Stelle. Andererseits ist auch nicht zu verkennen, daß einzelne Gruppen sich vielfach zusammenfinden, z. B. Mg, Zn, Al und Sn, Cu, Ag, Tl. Aber das ist durchaus auch nicht durchgehend; die Reihenfolge wird oft durch das Dazwischentreten eines anderen Elementes gestört; oft kehrt sich auch die Reihenfolge in den Gruppen selber um, oder eines der Elemente aus den Gruppen rückt an eine weitentlegene Stelle.

Was nun den Schmelzpunkt anbetrifft, so würden sich die Elemente da folgendermaßen ordnen: Sn, Tl, Cd, Pb, Zn, Mg, Al, Ca, Ag, Cu. Hier stehen zwar Mg, Zn, Al zusammen, aber von der anderen Gruppe treten zwei, Sn und Tl an den Anfang und zwei, Ag und Cu an das Ende der Schmelzpunktreihe. Überall kommen Abweichungen in der Reihenfolge vor, so daß aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, daß der Schmelzpunkt als alleinige oder Hauptursache für die Verschiedenheit nicht in Frage kommen kann.

Man könnte auch an die Siede- bzw. Verdampfungstemperatur denken. Dann ordnete sich die Reihe etwa Cd, Al, Zn, Mg, Pb, Cu, Tl, Sn, Ag. Hier liegen zwar die sich nahestehenden Al, Zn, Mg zusammen und ebenso Sn, Ag, Cu und Tl am Ende. Aber es kommen wiederum Umstellungen und Abweichungen vor. Die Ordnung der Elemente nach ihrem spezifischen Gewichte oder nach dem Atomgewichte harmonisiert noch weniger. Auch die Voltasche Spannungsreihe zeigt Abweichungen. Zwar treten auch in diesen Reihen die oben genannten Gruppen mehr oder weniger zusammen, aber mehr Gesetzmäßigkeit kann nirgends gefunden werden.

Demgegenüber läßt sich ja nun sagen, daß das Verfahren bei den Zusammenstellungen ein rein statistisches war und so ein ver-

hältnismäßig rohes. Natürlich kann dabei auf die innere Verschiedenheit in dem Charakter der Linien nicht Rücksicht genommen werden. Jedenfalls zeigt sich aber, daß die Verhältnisse trotz der Vereinfachung der Versuchsanordnung ungeheuer kompliziert sind, und daß keiner der bisher vielfach angegebenen Faktoren, wie Temperatur, Dampfdichte usw. allein ausschlaggebend ist. Es ist möglich, ja sogar sehr wahrscheinlich, daß sie bei der Emission eine große Rolle spielen, aber wie groß diese im einzelnen ist, das läßt sich an der Hand des vorliegenden Materials nicht entscheiden.

Interessant ist nach der anderen Seite hin die Frage nach dem verschiedenen Verhalten der Serienlinien, die Nicht-Serienlinien und, was sich aber nicht ausschließt, der e. l. Bei allen von mir beobachteten Spektren liegen Angaben über e. l. vor, aber nicht bei Cu und Ag. Bei diesen letzteren jedoch zeigen sich, wie ich oben (S. 132) angeführt habe, eine sehr große Anzahl von Linien durchaus den Charakter der e. l. Nur bei Tl, wo dieselben nur eine geringe Intensität haben (bis 2), habe ich keine nachweisen können. Es zeigt sich also, daß die e. l. bei sehr vielen Elementen im Bogen auftreten, ja man darf schließen, daß alle Elemente e. l. im Bogen haben. Was bisher nur als einzelne Tatsache angesehen wurde, erweist sich hier als allgemeine Regel. Freilich verhalten sich die e. l. nicht gleich im Funken und im Bogen, wie ein Blick auf die Tabellen zeigt. In den Besprechungen der einzelnen Elemente ist festgestellt worden, daß sie sich aber von den gewöhnlichen Bogenlinien in ihrem Verhalten wesentlich unterscheiden. Der — Pol ist verstärkt bei Ag, Cu, Mg, Sn, Ca, Zn, die Linien sind überall gleich bei Cd, Pb, bei Al ist der + Pol verstärkt. Charakteristisch ist für die e. l., daß Abweichungen bei einzelnen Linien seltener vorkommen als bei Bogenlinien. Aus der Zusammenstellung ergibt sich aber, daß die Bedingungen für das Auftreten der e. l. am + Pol wie am — Pol gegeben sind, wenn auch der letztere bevorzugt erscheint.

Zur Erklärung aller dieser Eigentümlichkeiten ist, wie schon gesagt, von vielen Forschern an den Einfluß der Temperatur gedacht worden. Während Duffield<sup>18)</sup> meint, die Temperatur könne nicht in Frage kommen, da trotz der verschiedenen Temperatur der Elektroden die Verstärkung an beiden Polen gleich sei, sucht Rossi<sup>19)</sup> diese Argumentation zu entkräften, und weist darauf hin, daß er bei seinen Untersuchungen so ziemlich gleiche Temperatur und gleiches Potentialgefälle an den Elektroden gefunden habe.

Aber das gänzlich verschiedene Verhalten der einzelnen Linien zeigt, daß die Verhältnisse so einfach nicht liegen können. Hier näher entscheiden zu können, ist auch schon deshalb schwer, weil der Begriff der Temperatur des Bogens nicht eindeutig festliegt. Soll man darunter die Temperatur der einzelnen Elektroden oder der Gassäule verstehen? Beide sind sicherlich bei den meisten Bogen verschieden. Wie groß die Temperatur der Elektroden gerade an der Stelle ist, wo der Bogen ansetzt, wie sie im Bogen selbst ist, bedarf in den meisten Fällen noch der Untersuchung. Bei vielen Metallelektroden wird sie wahrscheinlich nicht viel über deren Verdampfungspunkt steigen, aber über den Verlauf in der Gassäule läßt sich kaum etwas sagen.

Andererseits steht die Temperatur und deren Ausbreitung an den Elektroden in engem Zusammenhang mit der Dampfdichte, während die Temperatur des Gases wahrscheinlich stark abhängig sein wird von dem Potentialgradienten. Sodann ist die Temperatur und die Dampfdichte wiederum auch bedingt durch die Stromstärke. Auch die chemischen Vorgänge, wie sie sicherlich im Bogen stattfinden, haben einen Einfluß auf die Emission.

Bezüglich des Potentialgradienten bei den Metallbogen ist wenig bekannt; man weiß aber, daß er an der Anode ziemlich beträchtliche Werte erreicht und an der Kathode kleiner ist. Rossi<sup>20)</sup> will gefunden haben, daß der Gradient an beiden Polen gleich ist. Doch sein Material ist wenig umfangreich (Fe, Cu). Die Messungen bei den anderen Metallen beziehen sich auf Glimmentladungen und kommen deshalb nicht in Betracht. Mit dem Potentialgradienten steht aber die Temperatur und die Emission des Gases im engsten Zusammenhang, so daß sich auch hier im einzelnen vorläufig noch nichts sagen läßt.

Wir haben es hier also mit einem Komplex von Erscheinungen und Bedingungen zu tun, die aufs engste zusammenhängen, ineinander überspielen und von denen wohl keine allein die Ursache der Verschiedenheit der Emission an den Elektroden sein wird.

Man wird aber diesen Tatsachen gerechter, wenn man als Ursache für das Verhalten der Linien einen verschiedenen Dissoziationsgrad im Bogen annimmt. Das Auftreten der e. l. wäre dann zurückzuführen auf eine möglichst hohe Dissoziation. Gerade die Tatsache, daß die e. l. ein anderes Verhalten zeigen als die übrigen Linien, und zwar bei ein und demselben Element, z. B. Ca, scheint mir ein sicheres Anzeichen dafür zu sein, daß diese Verschieden-

heit viel weniger auf die äußeren Bedingungen wie Temperatur, Dampfdichte usw. zurückzuführen sind, als auf innere Zustände der emittierenden Bestandteile. Denn wäre die Temperatur oder die Dampfdichte, oder etwas Ähnliches maßgebend, so ist nicht einzusehen, warum die Linien nicht alle ohne Ausnahme an dem einen oder anderen Pol das gleiche Verhalten zeigen. Wohl aber kann man sich denken, daß die in den verschiedenen Teilen des Bogens verschieden dissoziierten Teile für einzelne Linien eine besondere Emissionsfähigkeit haben. Daß dabei die Pole gewöhnlich verstärkt auftreten, paßt sehr gut zu der Tatsache, daß hier ja auch der Potentialgradient am größten ist und somit hier größte Arbeit geleistet wird. Ferner treten die Funkenlinien immer dort auf, wo man mit einer großen Dissoziation der Materie rechnen muß, z. B. im elektrischen Funken und in der Reduktionszone der Bunsenflamme.

#### **Zusammenfassung.**

1. Die Bogenspektren einer Reihe von Metallen (Sn, Zn, Pb, Ca, Tl, Cd, Mg, Al, Cu, Ag) wurden im Bereiche von 4000 bis 2000 Å mit Quarzspektrographen aufgenommen und auf die Verteilung der Emission im Bogen untersucht.
2. Das bisher nur in wenigen Fällen bekannte Auftreten von Funkenlinien im Bogen erwies sich als allgemeine Eigenschaft des Bogenspektrums.
3. In der Richtung von Pol zu Pol weist eine Anzahl von Linien gleichförmige Intensität auf, andere Linien sind an beiden Polen verstärkt, wieder andere finden sich nur am — Pol oder + Pol oder an beiden. Auch innerhalb desselben Spektrums ist bald der eine, bald der andere Pol verstärkt.
4. Unter den nicht verstärkten Linien finden sich vielfach Bogenlinien; Linien, welche die größten Unterschiede zeigen, oder nur an den Polen vorkommen, sind durchweg die als enhanced lines bekannten Funkenlinien.
5. Die von anderer Seite vorgeschlagene Bezeichnung „Pollinien“ trifft für einen großen Teil der Linien zu, paßt aber nicht für alle verstärkten Linien.
6. Die Mehrzahl der an den Polen verstärkten Linien findet sich im äußersten Ultraviolett.

7. Das Intensitätsverhältnis der Funkenlinien im Bogen ist verschieden von dem der e. l. im Funken.

8. Es sind verschiedene Gruppen von e. l. zu unterscheiden.

9. Das Auftreten der Funkenlinien in der Nähe der Pole erklärt die von manchen Autoren gefundenen Unterschiede der ultravioletten Spektren bei langen und kurzen Bogen.

10. Das spektrale Verhalten wurde verglichen mit den thermischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften der betreffenden Elemente. Ein bestimmter Zusammenhang, bzw. eine Gruppierung nach den genannten Eigenschaften ließ sich nicht feststellen.

11. Eine Diskussion der bisher für die Erklärung der Verschiedenheit der Spektren herangezogenen Ursachen führte zu dem Schlusse, daß weder die Temperaturverteilung allein, noch die Verteilung des Potentialgradienten (das hierfür vorliegende Material ist freilich unzureichend), noch andere Momente allein das Auftreten der Funkenlinien erklären können.

#### Bemerkungen zu der Tafel.

Als Beispiele für das abweichende Verhalten der Linien sind zwei, fünf- bis sechsfach vergrößerte Ausschnitte aus dem Ag- und Zn-Spektrum angefügt. Bei dem Ag-Spektrum sehen wir die schwachen Linien 2614, 2607 usw.; sie zeigen sich nur am — Pole, am + Pol und in der Mitte ist keine Spur davon zu finden. Charakteristisch ist auch das Verhalten von 2536 und 2535. Sie liegen nahe zusammen, verhalten sich aber ganz entgegengesetzt. 2536 ist die eine von den beiden Linien, die bei Ag am + Pol verstärkt sind, in der Mitte ist sie schwächer und läuft am — Pol nadelförmig aus; 2635 ist nur am — Pol zu sehen. Eine scharf ausgeprägte Funkenlinie ist 2286. Sie ist am — Pol sehr stark, zeigt aber in der Mitte und am + Pol keine Spur.

Ganz anderen Charakter haben die Bogenlinien. Sie sind in diesem Teile des Spektrums seltener. Noch am besten ist die Eigenart einer Bogenlinie ausgedrückt bei 2309; sie zeigt ziemlich gleiches Verhalten in den einzelnen Teilen. Auch 2331, 2324, 2320, 2317 sind als Bogenlinien verzeichnet. Sie tragen aber durch ihre Verstärkung am — Pol mehr den Charakter von Funkenlinien. Nach den Tabellen ist ihre Intensität im Funken größer als im Bogen. Auf der Photographie zeigt sich das auch, da die Mitte verschwindet und der + Pol nur schwach erscheint. Auf dem

Grunde des Spektrums zeigen sich dann noch starke Banden, wie sie von Prof. Konen in dessen Abhandlung (Über die Beteiligung der Luft an der Emission des Lichtbogens bei Atmosphärendruck, Münster 1912) beschrieben sind. Eigenartig nimmt sich 2375 unter diesen Linien aus, die stark verbreitert und unscharf erscheint.

Einen ganz anderen Charakter besitzt das Zn-Spektrum. Leider war das zur Verfügung stehende Metall stark verunreinigt, so daß sich viele fremde Linien zeigen. Hier ist der Charakter der Bogenlinien vorwiegend. Allerdings zeigen sich viele Verstärkungen an den Polen. Im Gegensatz zum Ag ist jetzt der + Pol am meisten verstärkt, aber die Linien sind nicht so scharf begrenzt wie die Funkenlinien vom Ag. Wie auch schon in der Besprechung der Tabellen hervorgehoben wurde, sind 2558 und 2502, die bekannten P-Linien, ganz anders gestaltet.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Konen-Münster. Es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm als meinem langjährigen und hochgeschätzten Lehrer und Berater für die vielseitige und gütige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

### Anmerkungen.

1) P. Lenard, Über den elektrischen Bogen und die Spektren der Metalle. *Ann. d. Phys.* (4) **11**. 636—650. 1903. — L. Puccianti, Esperienze collo spettrografo senza fenditura sull'arco a corrente continua. *Il Nuovo Cimento* (5) **14**. 218 bis 224. 1907. — L. Puccianti, Nuove esperienze sulla molteplicità spettroscopica nell'arco elettrico. *N. Cim.* (5) **19**. 392—410. 1910. — Li Fo Ki, P. Lenards Theorie der Spektren der Alkalimetalle. *Dissert. Bonn* 1907.

2) Ch. Fabry et H. Buisson, Étude de quelques propriétés spectroscopiques et électriques de l'arc entre métaux. *Journ. de Phys.* (4) **9**. 35. 1910. — W. G. Duffield, The spectrum near the poles of an iron arc. *Astrophys. Journal* **27**. 260 bis 271. 1907. — H. Buisson et Ch. Fabry, Sur deux régimes différents de l'arc au fer. *C. R.* **146**. 1143—1145. 1904. — H. Buisson et Ch. Fabry, Spectre du fer. *Annales faculté des sciences de Marseilles*. **17**. 3. 1908.

3) A. Hagenbach, Spektroskopische Untersuchungen des Bogens unter vermindertem Druck. *Phys. Zeitschr.* **11**. 649—657. 1909.

4) J. M. Eder und E. Valenta, Atlas typischer Spektren. *Wiener Akademie* 1911. Wien, bei Hölder.

5) F. Goos, Wellenlängen aus dem Bogenspektrum des Eisens im internationalen System. *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **11**. 305—316. 1912.

- 6) R. Rossi, On a possible origin of the spectrum lines near the poles of a metallic arc. *Astroph. Journ.* **35**. 279—285. 1912.
- 7) H. Oellers, Beschaffenheit und Verteilung der Emission im Bogenspektrum verschiedener Metalle. *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **10**. 374—432. 1912.
- 8) F. Exner und E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Leipzig und Wien 1911, B. 1—3; ferner 4) und 6) dieser Anmerkungen.
- 9) M. P. Joye, Die Technik der Justierung eines Spektrographen. *Journ. de Phys.* (4) **9**. 491—509. 1910.
- 10) P. P. Koch, Über eine einfache Methode zum Einstellen von Quarzspektrographen. *Zeitschr. f. Instrk.* **29**. 361—365. 1911.
- 11) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Leipzig, B. I. 632.
- 12) J. Hartmann, Über ein neues Kameraobjektiv für Spektrographen. *Zeitschrift für Instrk.* **24**. 257—263. 1904. Dazu H. Lehmann, Großer Quarzspektrograph, *ibid.* 230—236.
- 13) Vgl. 10).
- 14) G. Eberhard, Über die Biegung von Astrospektrographen. *Neuer Spektrograph für astrophysikalische Zwecke*, *ibid.* **30**. 29—45. 1910.
- 15) Die enhanced lines sind entnommen den Tabellen von Sir N. Lockyer, *Tables of wave lengths of enhanced lines*, Solar Physics Committee, 1906 und J. Steinhausen, Über enhanced lines. Diss. Bonn 1904.
- 16) W. N. Hartley and W. E. Adenay, Measurements of the wave lengths of lines of high refrangibility in the spectra of elementary substances. *Philos. Trans.* **175**. I. 63—137. 1884.
- 17) Vgl. 15).
- 18) Vgl. 2).
- 19) Vgl. 6).

## **Notiz über spektrale Absorption und Polymorphismus.**

Von

Karl Schaum.

Wie wichtig das Studium der Absorptionsverhältnisse für Konstitutions- und Isomeriefragen ist, haben die Untersuchungen von Hartley, Baly, Hantzsch u. a. dargetan. Ich glaube, daß die spektrale Absorption auch das lange gesuchte Kriterium zur Unterscheidung zwischen physikalischer (kristallographischer) Polymorphie und chemischer Polymorphie (Gleichgewichtsisomerie) abgeben kann, wenn andere Methoden, wie die Konstantenbestimmung an den Schmelzflüssen, die Ermittlung des Temperatur-Konzentrationsdiagramms usw. keine Entscheidung bringen oder nicht anwendbar sind. Das von mir früher<sup>1)</sup> angewandte Kriterium, die Größe der Umwandlungsgeschwindigkeit im kristallisierten Zustand, ist, wie ich mich am Benzophenon überzeugt habe, nicht beweiskräftig.

A. Smits<sup>2)</sup> faßt den gesamten Polymorphismus chemisch, also als Gleichgewichtsisomerie auf; die polymorphen Formen sollen kristallisierte Phasen von verschiedenem Gehalt an den Isomeren, also Mischkristalle,



darstellen, die durch einen „Entmischungsvorgang“ monotrope oder enantiotrope Umwandlung erfahren. Die Existenz derartiger Mischkristalle habe ich am Benzophenon nachgewiesen. G. Tammann<sup>3)</sup> hält dagegen an der Trennung in physikalischen und in chemischen Polymorphismus fest: nicht assoziierte Flüssigkeiten können nur eine „Kristallgruppe“ liefern, d. h. im ganzen Zustandsfeld ist eine bestimmte Kristallform stabil, während alle andern metastabil sind; assoziierte Flüssigkeiten können dagegen je nach der Anzahl der vorhandenen Komplexe mehrere Kristallgruppen bilden.

Die Streitfrage, ob physikalischer Polymorphismus überhaupt vorkommt, und welche Polymorphieart in einem zweifelhaften Fall vorliegt, kann meines Erachtens durch die Untersuchung der Absorptionsspektren gelöst werden. Bei physikalischer Polymorphie sollte keine wesentliche Verschiedenheit im spektralen Verhalten der kristallisierten Formen vorhanden sein, wohl aber bei chemischer Polymorphie, mag sie auf Polymerie oder auf Metamerie beruhen. Dementsprechend würde man die gelbe und die rote Form des Quecksilberjodids, die gelbe und die weiße Modifikation des Nitro-p-acetoluids u. a. als polymorph ansehen, wofür auch andere Beobachtungen sprechen. Mißlich ist, daß man häufig das Reflexionsspektrum untersuchen muß.

Da ich selbst früher am Benzophenon den Nachweis von der Existenz eines rein physikalischen Polymorphismus erbringen wollte, und da noch in neuester Zeit dieser Stoff als Schulbeispiel für diese Polymorphieart angeführt wird, will ich bemerken, daß durch meine z. T. mit den Herren Schoenbeck und Schaeling ausgeführten Versuche die chemische Verschiedenheit der Benzophenonmodifikationen nachgewiesen worden ist.<sup>1)</sup> Die Isomerisation des gewöhnlichen Benzophenons geht erst bei höheren Temperaturen vor sich. Da nach Tammanns Zusammenstellung das Benzophenon zu den nichtassoziierten Flüssigkeiten gehört, müßte man irgend eine Art von Metamerie oder eine erst bei hohen Temperaturen eintretende Änderung des Assoziationszustandes annehmen.

Vielleicht leistet auch das Studium der Lumineszenzphänomene in dieser Richtung Dienste. Die Kathodolumineszenzfarbe der beiden Benzophenonformen ist etwas verschieden. Ich werde auf diese Fragen ausführlich in einer späteren Mitteilung eingehen; angesichts der eben im Gang befindlichen lebhaften Erörterungen über Polymorphismus schien mir diese Notiz wünschenswert.

### Anmerkungen.

1) K. Schaum, Die Arten der Isomerie. Marburg 1897; Lieb. Ann. **300**, 205. 1898, **308**, 18. 1899; Chem. Zeitung 1910, Nr. 47; siehe auch K. Schaum und F. Schoenbeck, D. A. S. 578. 1902; K. Schaeling, Marburger Diss. 1910.

2) Z. f. phys. Chem. **76**, 421. 1911; **82**, 657. 1913.

3) Z. f. phys. Chem. **82**, 172. 1913.

Leipzig, April 1913.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XII. Band.

1913.

Heft 5.

## Über die Goldsteinsche Methode zur Darstellung der „Grundspektra“ und über die Spektra der Luft, des Stickstoffs und Sauerstoffs in Geißlerröhren.\*)

Von

Joseph Scharbach.†

Mit 1 Figur.

1. Die folgende Arbeit beschäftigt sich mit den Methoden, die Goldstein<sup>1)</sup> in jüngster Zeit zur Herstellung der Spektra einer Reihe von Metallen und Metalloiden angegeben hat, und ferner mit der Zusammensetzung der Spektra, für die Goldstein den Namen Grundspektra eingeführt hat. Es ist vielleicht von Interesse, zunächst eine Übersicht über diejenigen Arbeiten zu geben, die der Goldsteinschen Arbeit vorangehen. Man wird dann finden, daß das Verfahren von Goldstein nahe verwandt ist mit Untersuchungsmethoden, die vielfältig seit den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts benutzt worden sind.

2. Als Vorläufer des Verfahrens von Goldstein sind zunächst die zahlreichen Beobachtungen über Korrosion des Materials der Geißlerröhren unter dem Einflusse der elektrischen Entladung und das Auftreten der Linien des Schwefels, von Calcium, Natrium und Chlor aus dem Glase der benutzten Röhre zu nennen. Vielleicht die erste Mitteilung hierüber rührt von Wüllner<sup>2)</sup> her.

\*) Anmerkung des Herausgebers. Die vorliegende Arbeit ist das Resultat einer Untersuchung, die der Verfasser auf Veranlassung des Unterzeichneten unternommen hatte. Im Frühjahr 1912 lag sie abgeschlossen vor. Es war dem Verfasser jedoch nicht mehr vergönnt, die Drucklegung selbst in die Hand zu nehmen. Kurz nachdem er die Doktorprüfung vor der philosophischen Fakultät der Westf. Wilhelms-Universität bestanden hatte, warf ihn ein Lungenübel nieder und schon am 26. Nov. 1912 erlag Herr Scharbach seinem Leiden. Bis in die letzten Tage hatte ihn die Sorge um seine Arbeit beschäftigt. Ich erfülle hiermit eine Pflicht gegen den zu früh Dahingerafften, indem ich die Ergebnisse seiner Untersuchung veröffentliche. An dem schon seit fast einem Jahre fertigen Manuskript hatte ich nur geringe Kürzungen und Änderungen vorzunehmen.

Münster, im Januar 1913. H. Konen.

3. Wüllner hat freilich dabei übersehen, daß das Spektrum von Chlor und Schwefel mit erhalten wird. Hierauf hat zuerst Ångström<sup>3)</sup> aufmerksam gemacht. Ångström gibt an, in Geißleröhren mit verdünnter Luft erhalte er beim Entladungsdurchgange 1. das Spektrum der Luft, 2. das kannelierte Spektrum des Stickstoffs, 3. das Spektrum des Kohlenoxyds, 4. bei noch stärkerer Verdünnung die Linien des Natriums und Chlors. Das Natrium- und Chlorspektrum stammt wohl von den geringen Mengen verdampften Glases her.

Zu dem Streite um das zweite Wasserstoffspektrum Wüllners bemerkt Wüllner selbst,<sup>4)</sup> es rühre von verdampftem Glase her, zumal ein Fluorsilicium enthaltendes Rohr ein ähnliches Spektrum zeigte. Ångström<sup>5)</sup> teilt mit, daß ein Teil der von Wüllner beobachteten Linien dem Schwefel zuzuschreiben ist. Das gleiche findet Hasselberg,<sup>6)</sup> der den Nachweis liefert, daß das Schwefelspektrum aus dem Materiale des Glases herrührt. Einige weitere Angaben von Hasselberg sind folgende. Hasselberg erhält das Schwefelspektrum auch in Lufröhren, aber nur bei bestimmten Glassorten. Leichter als Chlor und Schwefel erscheint Natrium mit seinen Linien. Nachdem einige Zeit die Entladung durch eine Wasserstoffröhre gegangen ist, wird deren Kapillare goldgelb, das Natriumspektrum tritt auf mit allen von Thalén gemessenen Linien; auch jenseits  $H_\beta$  zeigt es noch 3—4 Linien des Bogenspektrums; der Druck beträgt 55 mm. Ähnlich verhalten sich Lufröhren. „Man sieht also hieraus, daß sobald das Glühen des aus dem Glase verflüchtigten Metalles genügend intensiv wird, das in der Röhre eingeschlossene Gas aufhört, der Träger der Entladung zu sein.“ Eine Stickstoffröhre zeigte das Linienspektrum des Stickstoffs nebst einem ebenso vollständigen Chlorspektrum. Zum Schlusse bemerkt Hasselberg: „Ich glaube, daß jeder Umstand, welcher eine Steigerung der Entladungstemperatur begünstigt, in jeder Röhre ähnliche Erscheinungen hervorruft.“

4. Derartige Beobachtungen sind seitdem mannigfaltig gemacht worden, z. B. von Schott,<sup>7)</sup> der das intensive Licht, das die Kapillare bei Durchgang der Entladung infolge der Verdampfung der Teilchen der Innenwand liefert, sogar zu Beleuchtungszwecken benutzen wollte.

L. A. Parsons<sup>8)</sup> findet wie viele andere Beobachter das Natriumspektrum in Vakuumröhren und erklärt sein Auftreten mit dem Schmelzen der Innenwandung der Röhre. Trowbridge<sup>9)</sup> untersucht

**Quarzröhren** und findet bei Durchgang von starkem Strome ein **Spektrum** von dunklen (umgekehrten) Linien, die teils dem **Silicium** und **Calcium** angehören. Bei hoher Temperatur verdampft das Material der **Röhre**, und man erhält Spektre, die von der Zusammensetzung der **Wände** und Elektroden abhängen. Daß **Trowbridge** das Auftreten dieser Spektre in Beziehung setzt zu der Anwesenheit von **Spuren** des Wasserstoffs und Sauerstoffs in den Wänden der Röhren, gehört nicht hierher.

5. Die Liste dieser Arbeiten ließe sich noch verlängern. So findet z. B. **Janicki**<sup>10)</sup> in Cadmiumröhren das Natriumspektrum. Alle **Arbeiten** zeigen, daß unter dem Einflusse kräftiger Entladungen das **Material** der Geißleröhren verdampft und unter Verdrängung der in der Röhre enthaltenen Gasreste **Linien**spektre von Metallen und **Metalloiden** zu liefern imstande ist.

6. Nahe verwandt mit diesen Verfahren ist die von **A. de Gramont** ausgebildete Methode zur Analyse von Mineralien und Salzen, die **de Gramont** in zahlreichen Arbeiten<sup>11)</sup> beschrieben hat. Es sei hier nur erwähnt, daß **de Gramont** Funken nach geschmolzenen Salzen und Mineralien überschlagen läßt und dabei das **Spektrum** von Cl, Br, J, C usw. sowie zahlreicher Metalle beobachtet. Je nach der eingeschalteten Kapazität und Selbstinduktion ändert sich der Charakter des Spektrums und nähert sich mehr dem **Bogen-** oder **Funkenspektrum**. Schaltet **de Gramont** bei seinen **Versuchen** den Kondensator aus, so verschwinden im Spektrum der **Salze** die Linien der Metalloide und die der Metalle reduzieren sich auf die Hauptlinien, während der Funke mit **Leydener Flasche** die **Metall-** und **Metalloidlinien** aufweist. Zur Untersuchung der **Metalloidlinien** eignen sich besonders die **Alkalisalze**, da die Spektre der **darin** enthaltenen Metalle ziemlich einfach sind. Das Spektrum der **Alkalien**, das der Funke nach geschmolzenem Salze mit **Kondensator** liefert, unterscheidet sich von dem, das sich herstellen läßt durch Funken mit reinem Metall oder durch Funken nach geschmolzenen Salzen ohne Kondensator. Viele Linien verbreitern sich, verblassen und verlöschen. Die von **de Gramont** angegebenen Wellenlängen folgen, soweit wie nötig, später.

7. Es ist nach dem Gesagten wohl erlaubt, die hergehörigen Untersuchungen<sup>1)</sup> von **Goldstein** unmittelbar anzureihen. **Goldstein** bringt Salze verschiedener Metalle in Geißleröhren und läßt Entladungen von verschiedener Beschaffenheit hindurchgehen. Sind die Entladungen schwach, so gleicht das Metallspektrum der Alka-

lien dem Bogenspektrum, bei passender Kapazität und guter Resonanz treten die Serienlinien zurück oder verschwinden gänzlich und werden durch ein neues, serienfreies Spektrum ersetzt, das Goldstein Grundspektrum nennt. Die erforderlichen maximalen Stromstärken sind um so größer, je niedriger das Atomgewicht des untersuchten Elementes ist. Goldstein faßt die von ihm beschriebenen Erscheinungen etwa wie folgt auf. Bei geringen Entladungsdichten leuchten nur Komplexe von Gasteilchen mit dem Serienspektrum; bei mittlerer Entladungstärke wird ein Teil der Komplexe zerlegt, und dem Gemisch entsprechend tritt eine Überlagerung der zugehörigen Spektralformen auf; bei den stärksten Entladungen existieren nur isolierte Teilchen, die das Grundspektrum aussenden. Auch für die Halogene findet Goldstein zweifache Linienspektren. Während jedoch bei der Alkaligruppe sämtliche Linien ausgelöscht und durch neue ersetzt werden, sei dies bei Chlor und Brom nur für einen Teil derselben gelungen.

8. Weiterhin gibt Goldstein Einzelheiten zur Herstellung der Spektren auf dem angegebenen Wege, die die Art des Evakuierens, den elektrischen Strom, die Form der Röhre und die Bahn des Funkens im Salze betreffen. Bei etwa 0,1 mm Druck bleiben die Banden des Stickstoffs im Spektrum aus, die Glaswand phosphoresziert, und man erhält das Spektrum des Salzes bzw. seiner Komponenten. Es genügen schon sehr geringe Salzmenngen, durch Sublimation oder Verstäubung niedergeschlagene, unsichtbare Salzhäutchen auf den Glaswänden, um Spektren der Haloide lange Zeit hervorzubringen. In diesem Falle wird der Entladungsfaden nur zur Gasentwicklung benutzt, und man kann an relativ entfernten, verengten Teilen der Röhre beobachten. Die so erhaltenen Spektren sind nach Goldsteins Angaben bedeutend reicher ausgebildet, als von allen früheren Beobachtern gefunden worden ist. Die Metalllinien treten nur in unmittelbarer Nähe der Salze auf. Während bei einfachem Induktionsstrom Bogenspektren der Alkalien auftreten, erhält man bei Einschaltung einer Leydener Flasche und einer Funkenstrecke, d. h. großer Entladungsdichte bezogen auf die Masseneinheit der Dämpfe, die „Grundspektren“ der Metalle zusammen mit den Linien der elektronegativen Salzkomponenten, indem die Serienlinien zurücktreten.

9. Schließlich findet Goldstein noch eine Reihe neuer Linien verschiedener Metalle, z. B. des Kaliums, die entweder erst bei Einschaltung genügender Kapazität (K) oder schon im gewöhnlichen

Entladungsfaden auftreten (Rb, Cs). Es wird später auf diese Linien noch näher einzugehen sein.

10. Ähnliche Unterschiede hat neuerdings auch Gehlhoff bei Benutzung von Gleichstromröhren gefunden, in denen sich der Dampf des Metalles zusammen mit Helium befand. Für weitere Einzelheiten vergleiche man Kayzers Handbuch, Bd. 5 und 6.<sup>12)</sup>

11. Vergleicht man vorstehende Angaben Goldsteins mit den Resultaten der früheren Arbeiten, so ergeben sich folgende Hauptpunkte: 1. Goldstein gibt ein Verfahren zur Herstellung von Metall- und Metalloidspektren an, das er als neu bezeichnet. 2. Er erhält aus Salzen in Geißleröhren bei Benutzung von Leydener Flasche und Funkenstrecke Spektren der Metalloide speziell der Haloide. 3. Mit oder ohne Kapazität und Funkenstrecke treten die Spektren der Metalle speziell der Alkalien auf. 4. Die Spektren der Metalle sind verschieden zusammengesetzt und schwanken zwischen zwei Extremen, von denen das eine das Serienspektrum, das andere das Grundspektrum ist. 5. Eine ähnliche Unterscheidung gilt für die Spektren der Haloide, doch ist die Trennung nicht so vollkommen wie bei den Metallen. 6. Die Grundspektren sind neu.

Punkt 1 sei hier übergangen, obwohl mir das Verfahren von Goldstein nicht prinzipiell verschieden scheint von dem von früheren Beobachtern benutzten Verfahren und auf jeden Fall nahe verwandt ist mit der Methode von de Gramont. Inwiefern die übrigen Punkte zutreffen, läßt sich nicht mit Sicherheit beurteilen, da Goldstein bisher keine genaueren Messungen der von ihm gefundenen Spektren und auch keinen Vergleich mit früheren Messungen der Funkenspektren gegeben hat. Namentlich scheint es nicht sicher nachgewiesen, daß die Auslöschung der Serienlinien eine vollständige ist, und daß jene durch ein völlig neues Spektrum ersetzt werden. Okulare Beobachtungen dürften zur Entscheidung dieser Frage kaum ausreichen. Ferner ist es auffällig, daß von den Linien der Luft in den Röhren Goldsteins nichts zu sehen ist, obwohl der Partialdruck der Luft etwa 0,1 mm betrug. Endlich scheint es mir, daß sich die Angaben Goldsteins in einigen Punkten, deren Aufzählung ich hier unterlasse, widersprechen. Nach allem dürfte eine genauere spektroskopische Nachprüfung der Versuche Goldsteins nicht ohne Nutzen sein. Ich habe es daher in folgendem unternommen, unter möglichster Anlehnung an die von Goldstein angegebenen Versuchsbedingungen Spektren der Haloidsalze der Alkalien in Röhren Goldsteinscher Form photographisch zu fixieren

und auszumessen. Dabei habe ich mich auf den Wellenlängenbereich 3000–5900 beschränkt, obwohl eine Untersuchung des roten und des ultravioletten Teils der Spektre sicherlich auch von Interesse wäre. Allein der angegebene Bereich genügt auf alle Fälle, um über die Zusammensetzung der Spektre ein Urteil zu gewinnen, während eine Ausdehnung der Grenzen erheblich mehr experimentelle Hilfsmittel erfordert.

### Die Versuche.

12. Zahlreiche Vorversuche zeigten zunächst, daß bei der von Goldstein benutzten Versuchsanordnung außer den Spektren der Haloide und Alkalien auch die Linien der Luft mit auftraten. Es galt daher, diese aus dem Spektrum zu eliminieren. Trotz zahlreicher Messungen über die Linienspektre der Luft des Stickstoffs und Sauerstoffs, erwiesen sich jedoch die vorhandenen Wellenlängentabellen als unzureichend, einmal wegen der erheblichen Differenzen, die zwischen den Angaben verschiedener Beobachter bestehen, dann aber auch, weil gerade das Linienspektrum der Luft in Geißler-Röhren bisher kaum gemessen worden ist. So war zunächst die Aufgabe zu lösen, das Linienspektrum der Luft in Geißler-Röhren unter den Bedingungen des Goldsteinschen Verfahrens festzulegen und mit dem Funkenspektrum der Luft einerseits und den Elementarlinienspektre des Sauerstoffs und Stickstoffs in Geißler-Röhren anderseits zu vergleichen. Dieser Aufgabe ist der 1. Teil der Arbeit gewidmet. Im 2. Teil werden dann die Spektre der Alkalien und der Haloide behandelt.

### Versuchsanordnung.

13. Die spektroskopischen Beobachtungen waren okulare und photographische. Zur okularen Untersuchung wurden verschiedene Spektroskope benutzt. Zur photographischen Untersuchung standen mir verschiedene Apparate zur Verfügung: 1. Ein kleines Rowland-sches Konkavgitter von 1,80 m Krümmungsradius, das in der von Finger<sup>13)</sup> ausführlich beschriebenen Weise montiert ist. Die Aufstellung entspricht dem von Abney, Konen und Eberhard angegebenen Prinzip. Die Stellung des Spaltarmes war so gewählt, daß das ganze Spektrum 1. Ordnung auf einmal aufgenommen werden konnte; dabei beträgt die lineare Dispersion etwa 10 Å.

pro 1 mm. Neben dem zu untersuchenden Spektrum wurde mittels einer Spaltblende der Eisenbogen als Vergleichsspektrum aufgenommen. Der Astigmatismus erweist sich unter den hier beschriebenen Verhältnissen als unschädlich. 2. Stand mir ein größeres Rowlandsches Konkavgitter von 3,50 m Krümmungsradius zur Verfügung, dessen Aufstellung man u. a. bei Papenfus<sup>14)</sup> beschrieben findet, und das durch die Liebenswürdigkeit von Prof. Ames hergeliehen war. Es wurde in der 3. und 4. Ordnung benutzt. 3. Konnte ich einen großen Quarzspektrographen benutzen, der nach Angaben von Prof. Konen von der Firma Toepfer-Potsdam gebaut und zum Teil aus den Mitteln der Jagorstiftung beschafft worden war. Eine ausführliche Beschreibung dieses Instrumentes wird von Prof. Konen an anderer Stelle gegeben werden. Endlich standen mir eine Anzahl Aufnahmen zur Verfügung, die Prof. Konen bei anderer Gelegenheit mit verschiedenen Instrumenten hergestellt hatte.

14. Die Ausmessung der erhaltenen Spektrogramme geschah in doppelter Weise. Einmal wurden zur Orientierung durch direkten Vergleich mit einem Maßstabe Wellenlinien bestimmt, ähnlich wie es von de Gramont und Goldstein beschrieben worden ist, nur mit einfacheren Hilfsmitteln. Für die noch folgenden Tabellen genügte jedoch die auf diese Weise erreichte Genauigkeit nicht, es wurde daher die Ausmessung mittels der Meßmaschine vorgenommen, deren ursprüngliche Form man bei Papenfus beschrieben findet. Die Maschine ist seitdem umgebaut und verbessert worden, insbesondere ist eine Registriervorrichtung für die Ablesung angebracht worden. Eine eingehende Beschreibung wird an anderer Stelle veröffentlicht werden. Hier sei nur bemerkt, daß durch die Umarbeitung die fortschreitenden und periodischen Fehler der Schraube so klein geworden sind, daß sie bei meinen Messungen vernachlässigt werden konnten. Das Verfahren bei der Ausmessung war das übliche. Die Ausmessung geschah relativ zu den Linien des Eisenbogens. Für dieselben wurden die tertiären Eisennormalen benutzt, die Kayser<sup>15)</sup> gegeben hat; wo dieselben fehlten, traten an ihre Stelle die Eisenlinien von Exner und Haschek.<sup>16)</sup> In vielen Fällen, in denen das alte Rowlandsche Maß bequemer war, habe ich dieses beibehalten.\*)

\*) Der Band VI des Handbuches der Spektroskopie mit seinen Tabellen lag bei der Abfassung dieser Arbeit noch nicht fertig vor.



15. Als weiteres Hilfsmittel diene ein Induktorium, das mit Desprezunterbrecher betrieben wurde bei etwa 10 Ampere mittlerer primärer Stromstärke. Wenn das Instrument auch nicht in erster Linie zur Ladung von Kapazitäten gebaut oder geeignet war, so gestattete es dennoch, vorhandene Kapazitäten mit guter Resonanzwirkung zu laden.

Als Kapazität wurden Kombinationen einer großen Zahl von Leydener Flaschen benutzt, die durch passende Wahl von Funkenstrecke, Selbstinduktion und Unterbrechungszeit im primären Stromkreise auf günstigste Wirkung abgestimmt wurden. Nach vielfältigen Versuchen, wählte ich eine einzige Leydener Flasche, die sich in der Wirkung am vorteilhaftesten zeigte. Die Kapazität der Leydener Flasche betrug nach einer Messung von Finger 0,019 Mikrofarad bei einer inneren Belegfläche von etwa 2000 qcm und 3 mm Glasdicke im Vergleiche zu einer Belegung von 2—300 qcm und 3 mm Glasstärke bei Goldstein.

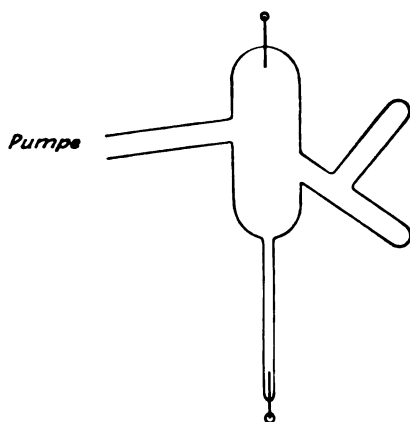
Die Schaltung war derart, daß Kapazität und eine Zinkkugelfunkenstrecke mit der Röhre in Serie lagen. Im Bedarfsfalle wurde die Funkenstrecke kurz geschlossen und ausgeschaltet.

Eine Messung der Maximalstromstärke der Kondensatorentladung wurde nicht vorgenommen, doch ist es bei dem guten Leuchten der Röhre und den übrigen Entladungsbedingungen nicht zweifelhaft, daß die von mir erreichten Werte nicht unter den von Goldstein benutzten lagen.

16. Zur Evakuierung der Röhre habe ich gebraucht: 1. eine Töplersche Quecksilberpumpe, 2. eine Gaedesche Quecksilberpumpe und 3. eine Ölluftpumpe. In der Regel wurde die letztere benutzt, die sich für den vorliegenden Zweck als völlig ausreichend erwies. Vor die Pumpe waren Trockengefäße geschaltet, die mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd gefüllt waren, außerdem eine Absorptionsröhre mit nicht ganz getrocknetem Ätzkali, das nach dem Vorgange von Konen und anderen dazu diente, die Dämpfe der Haloide von der Pumpe fernzuhalten. Weitere Ansatzröhren mit Trockenvorrichtungen und Filter gestatteten, nach Bedarf trockene und staubfreie Luft in die Röhre einzulassen. Bei den Versuchen über Sauerstoff und Stickstoff diente die gleiche Vorrichtung dazu, die Röhre mit Sauerstoff und Stickstoff zu füllen.

17. Von den verschiedenen Röhrenformen, die Goldstein für Versuche mit Salzen angibt, ist nach seinen Mitteilungen wohl für

Querdurchsicht diejenige am geeignetsten, die der Figur 2 in der Arbeit von 1908 entspricht. An ein weiteres Rohrstück (vgl. Figur) von etwa 1,5–2 cm Durchmesser und etwa 4 cm Länge schließt sich eine Kapillare an, an deren Ende eine Elektrode eingeschmolzen ist, die zweite Elektrode befindet sich am freien Ende der weiteren Röhre. Seitlich ist an das weitere Rohrstück etwas schräg ein T-Rohr angeblasen, sowie ein Rohr, das zur Pumpe führt. Die Kapillare hat eine Länge von etwa 5 cm, ihr Innendurchmesser wurde, damit die Entladungsdichte möglichst groß ausfiel, etwas enger genommen als Goldstein angibt, und variierte zwischen 0,75 und 2 mm. Diese Form der Röhre wurde gewählt, um mit



Hilfe der engen Kapillare den Entladungsfaden zu zwingen, eine konstantere Richtung zu verfolgen. Außerdem konnte man, wenn man den Entladungsfaden selbst nicht untersuchen wollte, nach Goldstein ihn zur Gasentwicklung benutzen, und in dem noch freien Teile der Kapillare oberhalb der Salzschrift das Spektrum des entwickelten Gases beobachten. Obige Form der Röhre endlich ist nach Goldstein zugleich die günstigste zur Darstellung der Spektre der Erdalkalien. Außer dieser Röhrenform habe ich noch zahlreiche andere Formen benutzt, von denen noch eine beschrieben sei. Die Kapillare befand sich zwischen zwei weiteren Rohrstücken, an deren Enden sich je eine etwa 25 cm lange Röhre mit 5 mm Innenweite anschloß. Durch diese Röhren wurden als Elektroden je ein Stab von Nickelstahl eingeführt, der bis in den weiteren Rohrteil hineinragte und mit Siegelack eingekittet war. Das Salz

klemmte sich in der engen Kapillare fest. Diese Röhrenform sollte durch ihre langen Elektroden das Erhitzen der Einschmelzstellen und damit das Springen des Glases vermeiden; sie zeigte, wie zu erwarten war, im Spektrum keinen Unterschied gegenüber der ersten Art von Röhren.

Bei der Benutzung der Röhren wiederholte ich die bereits von Wüllner, Schott u. a. gemachte Erfahrung, daß, sowohl wenn die Röhren mit Gas gefüllt waren, als auch wenn sie Salze enthielten, eine Korrosion der Innenwand eintrat. Die Innenwand der Kapillare trübte sich, gewann ein milchiges Aussehen; bei längerer Entladung zeigte sie sich von zahlreichen Rissen durchzogen, die jedoch die Außenwände der Kapillare nicht erreichten. Ich benutzte daher in vielen Fällen Röhren mit Längsdurchsicht, die indes, wenn sich Salze im Innern der Kapillare befanden, selbstverständlich keinen Gewinn an Helligkeit geben konnten. Die Kapillare war bei diesen Röhren zwischen zwei weiteren Rohrstücken angebracht, welche die Elektroden in Form von Aluminiumzylindern enthielten.

18. Die Einfüllung der Salze in die Röhre erfolgte genau nach Goldstein. Da ich nur wasserfreie Salze benutzte, war ein vorheriges Schmelzen derselben unnötig. Das Salz wurde aus dem von Goldstein angegebenen Grunde zunächst fein gepulvert in das T-Rohr eingeführt. Nachdem die Röhre unter Entladungsdurchgange ausgepumpt war, bis das von Goldstein geforderte Phosphoreszenzlicht der Glaswand auftrat, drehte ich sie um das zur Pumpe führende Rohrstück, so daß etwas Salz aus dem T-Rohr in die Kapillare fiel und diese etwa 1—2 cm hoch füllte.

19. Im Laufe der Versuche zeigte sich, daß man bei den Salzaufnahmen linienreiche Spektren erhielt, wenn man einerseits die Elektrode in der Kapillare mit Salz bedeckte, andererseits am unteren Ende des weiteren Rohrstückes, dort, wo die Kapillare sich ansetzt, etwas Salz anhäufte. Dies läßt sich leicht erreichen, da unter den Salzkörnchen stets einige sind, welche die enge Öffnung der Kapillare versperren. Man beobachtete dann den Zwischenraum zwischen beiden Salzsichten in der Kapillare. Gegen Ende einer Aufnahme zersprangen häufig die Kapillaren — nicht etwa am Elektrodenende —, teils wohl infolge zu starker ungleicher Erwärmung, teils auch da sie von den Salzen angegriffen wurden. Es mußte daher für jede neue Aufnahme meist eine neue Röhre ge-

nommen werden. Zuweilen ging, zumal bei einfachem Induktionsstrome, die Entladung zum Teil auch nach der Pumpe. Im Trockengefäße mit Chlorcalcium ließen sich dann die Goldsteinschen Büschelentladungen schön beobachten. Man konnte in der Regel die Erscheinung verstärken, indem man die Funkenstrecke möglichst groß nahm. Bei Entladungen ohne Kondensator wurden oft die Elektroden glühend, nicht aber, wenn er in Wirkung trat.

20. Bei einem Drucke von etwa 5 mm leuchtete die Kapillare besonders bei Luftaufnahmen blendend weiß, so daß man bequem in 1—2 m Abstand Druckschrift lesen konnte (man vergleiche u. a. die obige Bemerkung über Schotts Kapillarlicht). Von dieser Helligkeit kommt jedoch ein großer Teil auf das kontinuierliche Spektrum und auf die Verbreiterung der Linien, so daß bei spektraler Beobachtung die Linien schärfer und heller erschienen, wenn man zu geringeren Drucken überging. Die Aufnahmen fanden daher auch aus diesem Grunde bei noch geringerem Drucke statt. Zur Druckmessung diente ein abgekürztes Manometer oder bei Benutzung der Toeplerpumpe ein McLeod. In der Regel wurde bei dem von Goldstein angegebenen Drucke von 0,1 mm gearbeitet, doch fanden auch Versuche mit höherem und niederem Drucke statt.

21. Bei der Enge der Kapillare klemmten sich mitunter Salzteilchen in ihr, bevor sie die Elektrode erreichten, andererseits riß der Entladungsstrom mitunter Teilchen wieder in die Höhe, wo sie oberhalb der Salzschrift in der Kapillare hängen blieben; so wurde dann ähnlich dem Goldsteinschen Versuche mit Salzsplittern das Spektrum hergestellt. Auf den photographischen Platten konnte ich jedoch keine Doppelwirkung für Alkali- und Halogenlinien beobachten, beide waren in gleicher Weise abgebildet. Das Salz war nach jeder Aufnahme in der Kapillare zum Teil geschmolzen und so fest zusammengebacken — vergleiche die obigen Angaben von de Gramont —, daß es mechanischer Hilfe bedurfte, um die Kapillare wieder zu reinigen. Gleichzeitig bildete die Salzsäule oft eine Röhre, in deren Durchbohrung der Entladungsfaden seinen Weg nahm. Mitunter erschien der Entladungsfaden auch an der Wand der Kapillare, jedoch ließ er sich durch Horizontalstellen der Röhre vor dem Entladungsdurchgange, wie Goldstein angibt, wenig beeinflussen. Meist leuchtet das Salz in seiner Gesamtheit; für dessen Färbung siehe weiter unten. Untersucht wurden folgende

Verbindungen: CsBr, KCl, KBr, KF, KJ, NaCl, NaBr, NaJ, NaF, LiCl, LiBr, LiJ, BaCl<sub>2</sub>, AgCl<sub>2</sub>.

### Das Luftspektrum.

22. Goldstein bemerkt nichts Genaueres über das Auftreten von Luftlinien. Gelegentlich gibt er an, daß die Luftlinien ausgeblieben seien, und er spricht von der Verdrängung der Sauerstofflinien durch die Linien des Schwefels oder der Stickstoffbanden durch die Halogenlinien sowie die Linien der Alkalien. Nun ist aber nach den Erfahrungen, die über die Absorption des Stickstoffs durch die Alkalimetalle vorliegen — vergleiche die Arbeiten von Gehlhoff —, es als sehr wohl möglich anzusehen, daß die durch die Entladung freiwerdenden Alkalien den Stickstoff und Sauerstoff durch Oxydation beseitigen. Auf der anderen Seite kann es sich freilich nur um geringe Mengen freiwerdenden Metalles handeln, und man müßte erwarten, daß bei einer Absorption der Luftreste eine Selbstevakuierung der Röhre eintreten, bzw. daß nach dem Stromdurchgange die Röhre ausschließlich mit den Haloidgasen gefüllt wäre. Das ist jedoch, wie die Erfahrung zeigt, nicht der Fall. Ich glaube daher, daß die Beseitigung des Sauerstoffs und Stickstoffs der Luft durch die Entbindung von freiem Alkalimetall jedenfalls in einem praktisch nicht in Frage kommenden Umfange stattfindet. So bliebe noch die Möglichkeit, daß die Spektra des Sauerstoffs und Stickstoffs der Luft lediglich verdrängt werden, das heißt, daß unter dem Einflusse der Entladungen ausschließlich die Alkalien und Halogene, nicht aber Stickstoff und Sauerstoff leuchten. Wenn nun auch Angaben dieser Art vielfach gemacht worden sind, und es bekannt ist, daß die Empfindlichkeit für spektrale Reaktionen bei Gemischen im hohen Maße von der Natur der beigemengten Gase und dem Prozentgehalte derselben abhängt, so zeigt doch in der Regel eine genauere spektrographische Untersuchung, daß die Linien des zweiten Elementes zwar geschwächt, aber immerhin noch anwesend sind. In ähnlicher Weise stellte sich auch bei meinen Versuchen heraus, daß in der Regel die Banden des Stickstoffs, wenigstens im unmittelbaren Bereiche der aus dem Salze entwickelten Gase und Dämpfe, für das Auge völlig verschwanden, und bei Einschaltung von einer Funkenstrecke war das gleiche auch für die Linienspektra wenigstens angenähert der Fall. Bei einer Photographie der Spektra zeigte sich jedoch,

daß ohne Kapazität und Funkenstrecke die im Blau und Violett gelegenen Stickstoffbanden, mit Kapazität und Funkenstrecke die Linien des Linienspektrums der Luft in sehr vollständiger Ausbildung neben dem Spektrum der Metalle und Metalloide anwesend waren. Ich muß daher den Schluß ziehen, daß bei der von mir benutzten Anordnung — und ich habe sie derjenigen von Goldstein so ähnlich, wie möglich, gemacht — neben den Spektren der Zersetzungsprodukte der Salze auch die Spektre der Luft stets gegenwärtig sind. Dies fällt natürlich fort, wenn man die Röhren vor ihrer Benutzung weitgehend evakuiert und durch Erhitzen die Reste der Luft aus den Salzen austreibt. Wie noch zu erwähnen sein wird, ist jedoch ein solches Verfahren zur Erzielung intensiver Alkali- und Haloidspektre nicht geeignet, da es alsdann unmöglich ist, intensive, oszillierende Kondensatorentladungen in die Röhren einzuleiten; es erfolgt daher auch keine genügende Zersetzung der Salze. Sehr wohl möglich erscheint es mir, daß sich die Anordnung dadurch verbessern ließe, daß man zunächst weitgehend evakuiert und alsdann das Haloid, das in dem benutzten Salze enthalten ist, unter mäßigem Drucke einfüllt, um so die Entladung einleiten zu können. Ich habe indes diese Versuche nicht verfolgt, da es mir in erster Linie auf eine Nachprüfung des Goldsteinschen Verfahrens ankam.

23. Es erweist sich demnach als notwendig, aus den nach dem Goldsteinschen Verfahren von mir erhaltenen Spektren die Luftlinien zu eliminieren. Diese Aufgabe stößt indes auf erhebliche Schwierigkeiten, wie bereits in der Vorbemerkung ausgeführt ist, und wie ein Vergleich der Tabellen der Luftlinien zeigt, die man in Kaysers Handbuch, Bd. 5, findet, und zu denen noch neuere Messungen von Kasper,<sup>17)</sup> Wagner,<sup>18)</sup> Exner und Haschek<sup>19)</sup> und Eder und Valenta<sup>20)</sup> hinzukommen. Einmal sind die Linien von Luft, Sauerstoff und Stickstoff in Vakuumröhren im Bereiche der mittleren Wellen überhaupt nicht gemessen worden, dann aber zeigt sich, daß die Messungen der verschiedenen Beobachter, sowohl was die Messung als auch was die Zusammensetzung der Spektre betrifft, unter sich nur wenig übereinstimmen.

24. Hierfür lassen sich eine Reihe verschiedener Gründe anführen. Zunächst ist die Mehrzahl der Luftlinien sehr unscharf sowohl im Spektrum des bei Atmosphärendruck untersuchten Funkens, als auch im Spektrum von Geißlerröhren, wenn Funkenstrecke und Kapazität angewendet werden. Die Folge davon ist,

daß mit Apparaten großer Dispersion die Funkenlinien der Luft wie die von Stickstoff und Sauerstoff sehr schwach werden, da sie als Stücke eines kontinuierlichen Spektrums angesehen werden können. Dies hat sich auch bei den früheren Untersuchungen vielfach gezeigt, dadurch, daß es den Beobachtern nicht möglich war, die Linien des Sauerstoffs und Stickstoffs unter dem Mikroskop aufzufinden. Nur wenige Linien machen hiervon eine Ausnahme. Es ist daher erforderlich, falls man die schwächeren Linien haben will, geringe Dispersion anzuwenden. Der sicherste Weg ist, wenn das Luftspektrum mit denselben Apparaten aufgenommen wird, mit denen auch die zu vergleichenden Spektren hergestellt werden. Da die vorliegenden Untersuchungen sich ausschließlich auf das Funkenpektrum beziehen, so kommt ferner in Betracht, daß die Versuchsanordnungen, speziell der Betrag der Selbstinduktion im Stromkreise bei den verschiedenen Beobachtern stark veränderlich war. Das hat zur Folge, daß wegen des bekannten Einflusses der Selbstinduktion auf das Luftspektrum dieses bei den verschiedenen Beobachtern verschieden vollkommen ausgebildet war. Naturgemäß werden von diesen Veränderungen zuerst die schwachen Linien betroffen. Endlich ist zu bedenken, daß bei Benutzung verschiedener Elektroden das Luftspektrum sehr verschieden entwickelt ist, wie namentlich die Tabellen von Hemsalech zeigen.

25. Bei meinen Aufnahmen habe ich mich aus den bereits erwähnten Gründen meist auf die Benutzung desselben Gitters beschränkt, das auch zur Aufnahme der Spektren der Goldsteinschen Röhren diente. Nur in einzelnen Fällen benutzte ich Aufnahmen mit anderen Apparaten.

Es folgt zunächst die Beschreibung der Spektren der Luft in Vakuumröhren aus Glas, ferner der Linienspektren von Sauerstoff und Stickstoff in denselben Röhren und ein Vergleich mit dem Funkenspektrum der Luft. Die benutzten Röhren wurden meist in Längsdurchsicht gebraucht, dabei lieferten die weiten Teile bei Füllung mit Luft und Stickstoff die Banden des letzteren. Ihre Linien waren ohne weiteres durch ihre größere Länge von denjenigen der Kapillare zu unterscheiden. Die Expositionszeit betrug bei allen Aufnahmen von Luftspektren, die des Vergleiches wegen stets mehrfach angefertigt wurden, 1,5—2 Stunden.

26. Die Luft leitete ich in langsamem Strome durch verschiedene Reinigungs- und Trockengefäße in die Röhre. Die be-

nutzte Entladungsröhre, die zu Anfang dieselbe Form hatte, wie die Röhren für Salzaufnahmen, füllte sich so etwa 6—7 mal bis zu Atmosphärendruck mit reiner Luft, worauf ihr Druck wieder durch Pumpen auf weniger als 1 mm sank. Die Kapillare, die das Linienspektrum zeigte, wurde photographiert. Die Füllung der Röhren für Längsdurchsicht war dieselbe. Verglich man die Aufnahmen bei Längsdurchsicht mit denen bei Querdurchsicht, so stellte sich heraus, wie auch ganz selbstverständlich, daß alle Linien der letzteren auf ersteren enthalten waren, und daß erstere noch linienreicher waren. Bei den folgenden Tabellen sind daher die Aufnahmen in Querdurchsicht nicht berücksichtigt.

27. Zur Feststellung, welche Linien dem Sauerstoff und welche dem Stickstoff angehören, fanden Sauerstoff- und Stickstoffaufnahmen statt. Der aus chlórsauerm Kali und Braunstein hergestellte Sauerstoff strömte langsam wieder durch Waschflaschen und Trockengefäße in die Röhre, die etwa 10 mal bis zu Atmosphärendruck gefüllt und wieder ausgepumpt wurde. Hierauf erfolgte ihre Aufnahme in Längsdurchsicht, wobei ihr Aussehen beim Entladungsdurchgange klar und durchsichtig war.

28. Den Stickstoff gewann ich aus einer Lösung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{KNO}_3$  und leitete ihn, um ihn von Luft und Sauerstoff zu befreien, über glühendes Kupfer, das kurz zuvor unter Glühen durch strömenden Wasserstoff von Sauerstoff gereinigt war. Dann strömte der Stickstoff durch dieselben Vorrichtungen wie früher Luft und Sauerstoff nach der Röhre, die ich etwa 7—8 mal bis zu Atmosphärendruck füllte und dann auspumpte. Die Röhre zeigte dann das bekannte violette Aussehen beim Entladungsdurchgange, wobei die Kapillare etwas heller war.

29. Zu einer genaueren Untersuchung des Funkenspektrums der Luft ist ein Vergleich der von verschiedenen Elektroden gelieferten Spektre erforderlich, wie er z. B. von Kasper durchgeführt worden ist. Ich habe hier davon abgesehen, einen solchen ausführlichen Vergleich anzustellen, da es mir nur darauf ankam, den Anschluß an die sonstigen Bestimmungen des Luftspektrums zu gewinnen. Ich benutzte aus diesem Grunde Aluminiumelektroden, die bekanntlich ein intensives Luftspektrum liefern.

30. Der Vergleich der verschiedenen Spektre der Luft, des Sauerstoffs und Stickstoffs in Vakuumröhren und des Funkenspektrums wurde einmal dadurch ausgeführt, daß ich neben bzw.



über die zu untersuchenden Spektre die Linien des Eisenbogens photographierte und auch dadurch, daß ich die verschiedenen Spektre auf derselben Platte nebeneinander aufnahm. Jede Platte wurde dann 4 mal gemessen, und zwar jedesmal hin und zurück. Schließlich wurde das Mittel aus den gewonnenen Zahlen genommen. Im Funkenspektrum des Aluminiumfunken wurden die Aluminiumlinien durch Vergleich mit früheren Messungen eliminiert. Die Berechnung der Wellenlängen geschah durch geradlinige Interpolation zwischen passend gewählten Eisennormalen; durch Vertauschung der Stärke und Übergreifenlassen derselben wurden die Abweichungen ausgeglichen. Weitere Angaben über die Art der Ausmessung sind bereits früher gemacht worden. Soweit die tertiären Eisennormalen von Kayser vorliegen, wurden diese benutzt. Unterhalb 4300 habe ich jedoch die Messungen auf die Eisennormalen aus dem Bogenspektrum von Exner und Haschek bezogen; da diese an das alte Rowlandsche System angeschlossen sind, so ergibt sich freilich der Mißstand, daß die Wellenlängen auf zwei Systeme sich beziehen, die in verschiedenen Wellenlängenbereichen um ca. 0,07—0,25 A.-E. differieren. Allein einmal gilt das gleiche für andere Messungen des Luftspektrums aus neuerer Zeit, und auf der anderen Seite scheint es gerade zur allmählichen Beseitigung der Unstimmigkeiten der verschiedenen Messungen erforderlich, das System der internationalen Einheiten schon jetzt soweit als möglich einzuführen.

31. Freilich sind bei der Unschärfe der meisten Luftlinien — zahlreiche Linien haben auf meinen Aufnahmen Breiten von 1 bis 10 A.-E. — die Änderungen um die Differenz I.-A. minus Rowland durchaus bedeutungslos. Indes gibt es immerhin einige Linien, die eine Messung bis auf Hundertel A.-E. gestatten. So ergaben z. B. verschiedene Messungen der Luftlinie 3995,27 auf einer besonders guten Aufnahme an einem Konkavgitter größerer Art Zahlen, die nur in Tausendsteln voneinander abwichen und im Mittel 3995,275 ergaben. Auf den Aufnahmen mit dem kleinen Gitter schwanken die Zahlen bei Messungen an verschiedenen Linien um 1—2 Hundertel. Aus diesem Grunde besitzen die Zahlen der folgenden Tabelle auch eine sehr verschiedene Genauigkeit. Während in den Fällen wie den genannten die Hundertel sichergestellt sind, dürfte in anderen Fällen eben wegen der Unschärfe der Linien die Abweichung in den Zehnteln liegen. Ich habe indes in allen Fällen noch die zweite Dezimale angegeben, schon wegen des Ver-

gleiches mit anderen Beobachtern, die zum Teil zur dritten Dezimale geben.

32. Die Trennung der Spektra des Sauerstoffs und Stickstoffs auf meinen Aufnahmen ist keine vollständige. Der benutzte Sauerstoff war zweifellos noch durch Spuren von Stickstoff verunreinigt und umgekehrt, die zu beseitigen unverhältnismäßig große Umstände machen, wie auch bereits frühere Beobachter bemerkt haben. Ich verzichtete darauf, eine vollständige Trennung durchzuführen, einmal weil die Lösung dieser Aufgabe für den Zweck meiner Aufgabe nicht erforderlich war, und dann auch, weil in der Regel die Intensität einer Linie in einer Sauerstoff- oder Stickstoffröhre beurteilen läßt, ob die betreffende Linie als Verunreinigung anzusehen ist oder nicht.

33. Eine gewisse Schwierigkeit bietet die Zuordnung der gemessenen Linien zueinander in den Fällen, in denen die von verschiedenen Platten gemachten Messungen beträchtlich voneinander abweichen. Man kann dann unter Umständen zweifelhaft sein, ob man es mit einer oder mehreren Linien zu tun hat. In vielen Fällen führt dann ein unmittelbarer Vergleich der Aufnahmen zum Ziele; immerhin läßt auch dieser manchmal im Stich. Noch größer ist die Unsicherheit beim Vergleich mit den Messungen früherer Beobachter, wie die Tabellen in Bd. 5 von Kayzers Handbuch zeigen. Da hier nur die Zahlen- und Intensitätsangaben der verschiedenen Beobachter vorliegen, und diese Zahlen außerordentlich voneinander abweichen, so ist eine gewisse Willkür bei der Beurteilung der von mir gemessenen und früher gemessenen Linien gar nicht zu vermeiden. In der folgenden Tabelle habe ich den Weg eingeschlagen, unter Berücksichtigung aller Nebenumstände aus den vorhandenen Messungen jedesmal diejenigen herauszusuchen, die mir wegen des wiederholten Vorkommens bei mehreren Autoren oder aus sonstigen Gründen besonders vertrauenswert erschienen. Daneben habe ich in erster Linie die neuesten Autoren benutzt, denen die gleichen Messungen vorlagen wie mir. Auf diese Weise habe ich aus den früheren Messungen die Zahlen ausgesucht, die in den folgenden Tabellen enthalten sind.

34. Ehe ich die Tabelle I, welche die Angaben über das Linienspektrum der Luft bringt, selbst folgen lasse, seien weitere Einzelheiten dazu bemerkt. Spalte IX der Tabelle enthält das Mittel aus sämtlichen, angeführten Messungen für dieselbe Wellenlänge im

alten Rowlandschen Maße. Linien, die nur ein Beobachter gefunden hat, sind, soweit sie neueren Messungen entnommen sind, zwar unter „Mittel“ noch angeführt, jedoch mit einem Fragezeichen versehen. Die übrigen Zahlen dieser Spalte sind stets das Ergebnis aus mehreren Beobachtungen. Hinter jeder Wellenlänge ist das Element angegeben, dem die Wellenlänge angehört. Eine derartige Mittelbildung liefert selbstverständlich, wie auch schon die hierzu erforderliche Reduktion der Zahlen, die im internationalen Maße angegeben sind, auf das Rowlandsche Maß durch die Korrektion  $+ 0,25 \text{ A. bis } 0,06 \text{ A.}$  (bei  $\lambda \text{ 2100}$ ) zeigt, keine genauen Werte; sie hat aber den Zweck, bei der großen Menge der vorliegenden Beobachtungen ein ungefähres Bild davon zu verschaffen, an welcher Stelle etwa für das betreffende Element eine Linie liegt. Sie bringt außerdem den Vorteil mit sich, daß die Fehler, die in den einzelnen Angaben enthalten sind und die durch die Art der Beobachtung, durch das benutzte Material usw. verursacht werden, sich einigermaßen herausheben. \*)

Die Spalten I—IV enthalten eigene Messungen, und zwar Spalte I Messungen am Aluminiumfunken, Spalte II an einer mit Luft gefüllten Geißlerröhre, Spalte III und IV Messungen an einer Sauerstoff- und Stickstoffröhre. Zur Intensitätsbezeichnung, die hinter jeder Wellenlänge vermerkt ist, dienten die Zahlen von 1—10, wobei 1 die schwächsten, eben noch sichtbaren Linien bezeichnet und bedeutet: u = unscharf; ! = nur zweimal gemessen; ? = aus irgend einem Grunde fraglich, z. B. weil nur einmal gemessen. Sehr viele Linien sind unscharf und verschwommen, wie schon bemerkt wurde; da die Unschärfe der Linien jedoch zu häufig wiederkehrt, ist dies nicht jedesmal bei jeder Wellenlänge angegeben. Die Breite einzelner Linien ist wie auch schon angedeutet mitunter sehr beträchtlich, so erstreckt sich z. B. in Spalte III eine Linie von 3803—14. Viele Linien, die mit dem Auge noch erkennbar sind, unter dem Mikroskop der Meßmaschine aber nicht mehr sichtbar waren, wurden hier sowohl wie später bei den Salzaufnahmen ausgelassen und nicht etwa durch Anpunktieren noch sichtbar gemacht. Da ein solcher

---

\*) Die Eisentabelle S. 892 ff aus Kayzers Handbuch, Bd. VI, stand bei der vorliegenden Messung noch nicht zur Verfügung, auch nicht die Korrektionstabelle S. 981. Die hier auf I. A. korrigierten Zahlen unterscheiden sich daher um einige Hundertel A. von der mit Hilfe der Kayzerschen Zahlen korrigierten Werten. Auf das Resultat ist dies praktisch ohne Einfluß (Kn.).

Punkt leicht die Größe von 0,1 mm erreicht, wäre in diesem Falle bei einer Dispersion von etwa 1 mm = 10 Å. die Messung nur bis auf 1–2 Å. genau.

Die Spalten V–VII bringen frühere Messungen. In diesen Spalten bedeuten die Abkürzungen hinter den einzelnen Zahlen die Beobachter, und zwar: N = Neovius, Th = Thalén, He = Hemsalech, Schw = Schwetz, Kr = Kretzer, TH = Trowbridge und Hutchins, FA = Frost und Adams, HA = Hartley und Adeney, Ei = Eisig, EH = Exner und Haschek, L = Lunt, Schu = Schuster, P = Paschen, W = Wagner, K = Kasper, EV = Eder und Valenta. In Spalte V ist neben dem Autor öfters auch das Element in [ ] angegeben, für das der betreffende Beobachter die Linie erhalten hat. Diese Zahlen sind nicht auf I. Å. reduziert. Ebenso bedeutet in den Anmerkungen Spalte VIII hier sowohl wie auch später in den Salztabelle ein Buchstabe in [ ] das betreffende Element. Sofort auf die Angabe der einzelnen Wellenlängen folgt eine Rubrik, welche die Intensitätsbezeichnung der jedesmaligen Beobachter bringt. Die angeführten Zahlen aus den neuesten Beobachtungen, wie denen von Eder und Valenta, Exner und Haschek, Wagner und Kasper sind vollständig. Die übrigen Angaben unter „frühere Messungen“ lieferte Kayzers Handbuch, Bd. V und VI.)\* Die aus Kayzers Handbuch angeführten Zahlen sind meist entweder solche, die von mehreren Beobachtern gemessen worden sind, oder solche für deren Aufnahme sonstige Gründe sprachen; für vollständigere Mitteilungen über ältere Messungen des Linienspektrums der Luft vergleiche man die Angaben in Kayzers Handbuch selbst. Die in meiner Tabelle enthaltenen Zahlen von Wagner hören etwa dort auf, wo die von Kasper beginnen; das Fragezeichen bei einigen Linien Wagners rührt von ihm selbst her. Kasper benutzt als Normalen die neuen internationalen, sowie diejenigen von Fabry; Wagner verwendet ebenfalls die Normalen von Fabry und Buisson. Die Wellenlängen, die Eder und Valenta, Exner und Haschek sowie die übrigen Autoren mitteilen, sind im Rowlandschen Maße gemessen. Es ist außerdem zu berücksichtigen, daß die von mir angegebenen Wellenlängen der Luftlinien oberhalb 24300 auf I.-Å. unterhalb 24300 auf Rowlandsche Normalen bezogen sind.

---

\*) Nach Korrekturbogen, soweit Anfang 1912 erschienen.

Tabelle 1. Luft.

Eigene Messungen*)				Frühere					
Luftfunke	Lufttröhre	O-Röhre	N-Röhre	Luft	Autor u. [Element]				
I	II	III	IV	V					
				6610,44	9 EV [N]				
				6563,18	K				
				6482,29	10 EV [N]				
				6379,64	2 " "				
				6170,5	5 " [O]				
				5952,62	2 " [N]				
				41,61	10 " "				
				40,34	2 " "				
				31,81	4 " "				
				27,97	2 " "				
			5747	5767,66	1 " "				
				47,49	2 " "				
				30,84	2 " "				
	5710,65	3	10,57	10,81	3 " "				
5697,58	I u								
	5686,01	3	5686,18	2	5685,90	2	5686,40	4	" "
79	4 u	79,48	9		79,38	10	79,66	10	" "
76	I u	75,91	4		75,85	5	76,17	3	" "
67	2 u	66,50	7		66,44	10	66,75	8	" "
							47,87	1	" "
33,30	9 u								
			5592,08	2			5592		K
							55,22	1	EV [N]
					5543,43	1	43,69	1	" "
	5535,20	3	35,22	2	35,29	2	35,47	2	" "
	29,83	1	30,10	1	30,17	1	30,33	1	" "
							26,39	1	" "
					5495,63	3	5495,93	2	" "
	5485,46	2!							
	79,54	1!	5479,80	1?	80,15	1	80,31	1	" "
							78,31	1	" "
					62,63	1	62,82	1	" "
					60,82	2			
					54,21	1?	54,38	1	" "
							52,29	1	" "
							11,71	1	" "
							00,9		K
							5351,38	1	EV [N]
							41,40	2	" "
							38,92	1	" "
5320,83	2						20 75	1	" "
05,03	1								
5263,65	4 u						5281,90	1	" "
			5206,57	2			06,72	1	" [O]
			5190,40	1			5190,67	1	" [N]

\*) Internationale Einheiten.

## Linienspektrum.

Messungen				Anmerkungen	Mittel**)	
O	Autor	N	Autor			Ele-
VI		VII		VIII	IX	ment
		6610,68	1 EH		6610,56	N
		6482,28	1 "	6563,05 [H] EV; 6563,63 Schw	6563,32	H
				6482,34 K; 6482,20 Schw	6482,33	N
				6379 K	6379,64	"
		6170,7	2 "	6170,5 Th	6170,56	" o
		5952,6	1 "	5952,65 Schw	5952,63	"
		41,9	10 "	5941 K; 5941,74 Schw	41,71	"
		40,7	2 "		40,52	"
		32,05	5 "	5931,80 K; 5932,05 Schw	32,02	"
		28,05	3 "	5928,10 Schw	28,04	"
		5767,60	1 "	5767 K; 5767,80 Kr	5767,66	"
		47,47	1 "	5747,47 He; 5747 K; 5747,45 Schw	47,46	"
		32,05	"		32,05	" ?
		39,7	1 "	5730 K	30,75	"
		28,05	"		28,05	" ?
		10,89	2 "	5710,79 K; 5710,6 He [N]; [5710,93 Schw	10,92	"
					5697,58	" ?
		5686,40	5 "	5686,20 K; 5686,3 N	86,31	"
		79,70	20 "	5679,50 K; 5679,71 Schw	79,57	"
		76,15	5 "	5676,01 K; 5676,22 Kr	76,12	"
		66,78	"	5666,81 Schw	66,70	"
					46,07	" ?
					33,50	" ?
					5592,24	O
		5552,07	1 "	5552 K	52,10	N
		43,3	He	5543 K	43,54	"
		35,40	2 EH	5535 K; 5535,72 Kr; 5535,20 N [N]	35,46	"
		30,30	2 "	5530 K; 5530,4 N [N]; 5530,0 Th	30,22	"
		26,33	1 "		26,36	"
		5495,90	2 "	5495,7 K; 5495,9 He [N]	5495,89	"
		80,28	1 "	5480,3 He [N]; 5480,06 Kr; [5479,64 K	80,11	"
					78,31	" ?
		62,8	N		62,81	"
		61,5	Th		61,26	"
		54,41	1 EH	5454,4 He [N]	54,40	"
		52,38	1 "		52,34	"
		32,35	1 "		32,35	" ?
					11,71	" ?
					01	" ?
					5351,38	" ?
					41,40	" ?
					38,92	" ?
				5320,6 N	20,78	"
					05,03	" ?
					5281,90	" ?
					63,65	" ?
					50,8	" ?
5206,5	N	5250,8	1 "		06,68	O
5190,3	"			5191 K	5190,52	"

\*\*) Bezogen auf Rowland, Korrektion auf I. A. = - 0,20.

Tabelle 1.

Eigene Messungen				Frühere	
Luftfunke	Lufttröhre	O-Röhre	N-Röhre	Luft	Autor u. [Element]
I	II	III	IV	V	
				5185,24 I	EV [N]
				83,38 I	" [O]
		5179,39 I		79,60 I	" [N]
		75,86 I		76,11 I	" "
				73,63 I	" "
				71,73 I	" "
		59,88 I		60,24 I	" [O]
5150,40 2 u					
36,10 I				5073,66 I	" [N]
				62,03 I	" "
	5044,90 I	5044,98 I	5044,75 I	45,26 3	" "
5032,26 I					
				25,83 I	" "
				23,19 I	" "
				16,54 I	" "
13,94 I!					
	10,43 I	10,59 I	10,73 I	10,82 3	" "
	07,11 3		07,36 2	07,65 5	" "
05,19 I u	04,94 5		05,18 5	05,27 10	" "
01,42 I u	01,14 7		01,33 7	01,67 10	" "
	4994,18 I		4994,38 2	4994,62 3	" "
				91,66 I	" "
				87,57 I	" "
				54,97 2	" [O]
		4947,92 3			
		43,00 2		43,24 3	" "
				42,7 I	" [N]
		41,05 I		41,17 I	" "
				35,08 I	" "
		24,59 2		24,84 3	" [O]
		07,00 I		07,04 2	" "
				4805,42 I	" [N]
		4891,05 I		91,12 2	" [O]
	4879,68 I			79,82 I	" [N]
		72,21 1?		71,81 I	" [O]
			4867,11 I		
	61,12 I	61,54 1?			
		60,82 1?	61,25 I		
			58,75 I	60,32 I	" [N]
		57,17 1?			
		56,54 1?		56,93 2	" [O]
	10,01 I!			10,42 I	" [N]
	05,80 2!			06,00 I	" "
		03,67 1?		03,6 N	" "
4803,35 I!	03,12 4		03,21 5	03,53 4	EV [N]
	4794 1?			4793,92 I	" "
	88,01 3		4788,19 3	88,39 3	" "

(Fortsetzung.)

Messungen				Anmerkungen	Mittel *)	
O	Autor	N	Autor		IX	Element
VI		VII		VIII		
5176,3	N	5179,63 76,06	1 1	EH "	5179 K	N ? O ? N O N ? " ? O
61,0	"			5159,3 Schu		60,15 50,40 36,10 5073,66 62,03
		5045,28	1	"	5045,03 K; 5045,27 Schw; [5045,0 Th [N]	45,16 32,26 25,90 23,19 16,54
		25,8	1	"	5026,06 Kr	" ? "
		16,5	1	"		" ? "
		10,79	1	"	5010,7 He[N]; 5010,74 Schw	10,77
		07,50	2	"	5007,26 Kr; 5007,5 He[N]	07,48
		05,30	3	"	5005,2 K; 5005,4 He[N]; 5005,0 Th	05,29
		01,54	3	"	5001,44 K; 5001,6 He[N]; [5001,55 TH	01,56
		4994,60	1	"	4994,9 N[N]	4994,61
		91,4	1	"		91,53
		87,58	1	"		87,58
4954,5	2 EH				4955,18 TH	54,85 47,92
43,16	1				4943,2 Schu[O]; 4943,1 N[O]	" ? 43,18
41,22	L	41,28		"		42,7 41,23
24,81	1 EH				4935,1 N	35,09
07,05	1				4924,8 N[O]	24,81
					4907,27 L[O]; 4907,3 N	07,15
4891,09	L	4895,53	1	"		4895,48
71,88	"	79,9	1	"	4879,9 TH	91,15 79,87
61,30	"	67,0		N		72,03 67,16
60,6	N	61,4		"	4861,0 N	61,52 61,39
56,9	N					60,65 58,95
		47,85	1	EH		56,86
		10,38	1	"	4810,02 TH	47,85
		06,08	1	"	4805,92 Schw	10,26 06,00
		03,33	5	"	4803 K	03,74 03,31
		4793,90	2	"	4794,2 N	4793,98
		88,30	3	"	4788,27 TH	88,11

\*) Bezogen auf Rowland; Korrektion auf I. A. = - 0,18.



Tabelle 1.

Eigene Messungen				Frühere	
Luftfunke	Lufttröhre	O-Röhre	N-Röhre	Luft	Autor u. [Ele- ment]
I	II	III	IV	V	
	4779,56 2		4779,70 2	4779,96 2	EV [N]
				74,33 1	" "
				65,3 1	" "
				51,40 2	" [O]
4746,45 2 u!		4751,43 1		44,20	TH
44,07 1!				42,10 1	EV [O]
	35,73 2			35,93 1	" [N]
34,20 1!	26,67 1			33,95	TH
				26,83 1	EV [N]
		09,93 4		18,34 1	" "
05,47 1	05,15 1	05,27 7		10,05 3	" [O]
				05,52 4	" "
		03,06 3		05,20 1	" [N]
		01,11 1		02,9	K
4699,14 1!	4698,98 1	4699,01 6		4699,27 5	EV [O]
		96,17 1			
	94,35 1		4694,40 1	94,15	TH
	77,88 1!	91,17 1 u			
	77,30 1!		77,90 1		
76,19 1	76,08 1!	76,07 5		76,31 4	EV [O]
	74,70 1		74,85 1	75,14 1	" [N]
		73,58 2			
	66,98 1		67,07 1	67,55	TH
61,65 1!	61,44 2	61,48 7		61,75 4	EV [O]
	54,32 2		54,44 1	54,75 1	" [N]
		50,65 5		50,96 2	" [O]
49,11 3	48,92 4	49,00 9		49,28 3	" [N]
		47,25 1			
43,18 3	42,90 9		42,98 9	43,27 7	" "
41,82 1	41,57 2	41,63 8		41,92 4	" [O]
	40,43 6		40,47 10		
38,83 1		38,71 6		38,85 3	" "
	33,88 4		34,02 8	34,0	N
30,56 6	30,38 10		30,47 10	30,71 15	EV [N]
21,43 2	21,21 7		21,29 8	21,54 5	" "
13,83 1	13,68 7		13,78 7	14,06 4	" "
	09,36 3		09,51 1	09,45	TH
07,18 3	06,98 9		07,05 10	07,32 5	EV [N]

(Fortsetzung.)

Messungen				Anmerkungen	Mittel*)	
O	Autor	N	Autor		IX	Element
VI		VII		VIII		
4751,4	I	4781,42	I	EH 4779,8 K; 4779,74 Schw 4751,77 L[O]	4781,42	N ?
		79,90	2		79,88	"
		74,4	1		74,37	"
		64,90	1		65,1	"
					51,54	O
					44,24	
					42,10	" ?
		35,78	1		35,88	N
					34,17	
		26,90	1	4726,8 N	26,85	"
		18,58	1		18,46	"
10,3	I			4709,9 K	10,14	O
05,57	2			4705,32 L[O]; 4705,34 K; [4705,42 TH	05,48	"
		05,40	1		05,30	N
03,4	Ei				03,25	O
01,5	"				01,41	"
4699,33	2			4699,20 K; 4699,19 L[O]; [4699,40 TH	4699,29	"
		4697,75	1		97,75	N ?
96,8	Ei			4696,0 N[O]	96,4	O
		95,8	N		94,79	N
91,6	N				91,49	O
					78,09	N
76,34	2			4676,24 K; 4676,22 L[O]; [4676,40 TH	76,32	O
		75,1	1	EH 4675,0 He[N]; 4674,95 TH	75,02	N
73,89	L				73,84	O
		67,7	He		67,42	N
61,76	2			4661,63 K; 4661,64 L[O]; [4661,73 FA	61,73	O
		54,78	1	EH 4654,85 TH	54,71	N
51,00	2			4650,82 K; 4650,93 FA[O]	50,95	O
49,06	L	49,26	5	" 4649 K; 4649,25 FA	49,18	"
48,0	Schu				47,72	"
		43,27	5	" 4643,14 K; 4643,24 FA	43,25	N
41,94	3			EH 4641,84 L[O]; 4641,80 K; 4641,9 N	41,95	O
40,6	Schu	40,70	1	" 4640,75 TH	40,67	N
38,99	2			EH 4638,9 K; 4638,90 TH; [4638,88 L[O]	38,95	O
		34,20	1		34,02	N
		30,73	15	" 4630,58 K; 4630,6 He[N]; [4630,70 FA	30,69	"
		21,57	4	" 4621,46 K; 4621,5 He[N]; [4621,55 FA	21,54	"
		14,05	3	" 4613,9 K; 4613,9 He[N]; [4614,05 TH	14,01	"
09,73	1	09,6	N		09,61	"
		07,34	4	EH 4607,18 K; 4607,2 N[N]; [4607,31 FA	07,27	"

\*) Bezogen auf Rowland; Korrektur auf I. A. = - 0,18.

Tabelle 1.

Eigene Messungen				• Frühere	
Luftfunke	Lufttröhre	O-Röhre	N-Röhre	Luft	Autor u. [Ele- ment]
I	II	III	IV	V	
4601,51 3	4601,30 10		4601,37 10	4601,65 5	EV [N]
4596,13 1	4595,97 1	4596,05 7		4596,30 3	„ [O]
90,97 1	90,78 2	90,85 7		91,08 3	„ „
	89,69 3			90,00	TH
	79,14 2			79,2	N
	72,58 1!			72,02	TH
	64,62 1!		4564,79 1		
	52,44 5		52,39 4	52,6	N
	46,08 1		46,20 2	47,16	FA
	44,83 2				
			34,93 1		
	34,43 1		34,53 1		
	30,21 9		30,11 6		
	23,66 1!		23,54 2		
	18,13 1		18,10 1		
	14,75 4	14,59 1			
			12,84 6		
	10,80 4		10,78 5	11,6	N
07,63 1!	07,59 4		07,45 2	07,62	K
	4488,21 1	4491,01 1 u			
	81,74 2		4488,16 1	4488,0	N
4479,16 1 u				81,87	„
	77,64 2			78,0	„
			77,67 1	77,87	TH
		69,55 2			
		68,05 3		68	K
		66,82 1			
	66,31 1!				
	65,35 1	65,58 3		65	K
	59,99 1		59,98 1	60,0	N
	52,34 1	52,52 4		52	K
		48,52 6			
47,05 5 u	46,99 10		47,15 10	47,09	TH
		43,35 3		43,0	„
	41,83 1		41,90 1		
			32,63 6	34,27	„
	32,65 8			32	K
	31,33 1!				
	30,76 1!				
	30,12 3			30,4	N
	27,83 2		27,83 1		
	26,96 2!		27,20 1		
25,85 1 u	25,93 4		26,01 1	26,1	„
16,99 2	16,91 3	17,04 10		17,17	TH
14,92 3	14,82 4	15,00 10		14,94	K
	00,90 3			01,22	FA
	00,24 2!				
	4399,86 1!				
	95,88 1	4396,02 5		4396	K

(Fortsetzung.)

Messungen				Anmerkungen		Mittel*)	
O		Autor	N				Ele-
VI			VII		VIII	IX	ment
4596,31	3	EH	4601,67 5	EH	4601,6 He[N]; 4601,63 FA 4596,16 K; 4596,20 TH; [4596,05 L[O]	4601,62	N
91,13	3	"			4590,99 K; 4590,95 TH; 4590,91 L[O]	4596,25	O
			4590,0	N		91,06	"
						89,96	N
						79,27	
						72,38	
			65,0			64,94	"
			52,65 1	EH		52,62	"
			44,88 1	"	4545,1 N[N]	46,58	"
			35,1	N		44,98	"
						35,13	"
			30,08 2	EH	4530,3 N[N]	34,68	"
			23,5	He		30,27	"
			18,0	N		23,70	"
			14,95 1	EH	4514,8 N[N]	18,17	"
						14,87	"
						12,84	" ?
			11,0	He		11,14	"
4491,21		L	07,78 2	EH	4507,7 N[N]; 4507,72 TH	07,76	"
			4488,3	He		4491,21	O
						88,27	N
						81,90	
						78,68	
			77,95 1	EH		77,88	"
69,55	1	EH			4468,4 Ei[O]	69,73	O
68,06	2	"			4468,4 Ei[O]; 4468,02 TH	68,15	"
66,7		Ei				66,86	"
65,54	2	EH			4465,8 Ei[O]; 4465,4 N	65,58	"
52,57	2	"	60,25 1	"	4452,8 Ei[O]; 4452,40 TH	60,21	N
48,7		Ei				52,55	O
			47,23 20	"	4447,2 N[N]	48,72	"
43,29	1	EH			4443,6 Ei[O]	47,22	N
						43,36	O
						42,07	N
			34,4 1	"		34,34	"
			32,62 2	"	4432 N	32,70	"
			30,10 1	"			
						30,55	"
						30,12	" ?
						28,03	"
			26,08 2	"	4426,2 He[N]	27,38	"
17,14	5	"			4417,4 Ei[O]; 4417 K	26,13	"
15,07	8	"			4415,08 FA	17,16	O
			01,33 1	"		15,14	"
						01,21	N
4396,14	2	"			4396,1 N; 4396,3 N[O]	4396,11	O
			4392,5 1	"		92,5	N ?

\*) Bezogen auf Rowland; Korrektion auf I. A. = - 0,17 A.

Tabelle 1.

Eigene Messungen *)				Frühere	
Luftfunke	Luftrohre	O-Röhre	N-Röhre	Luft	Autor u. [Element]
I	II	III	IV	V	
	4379,53 4 78,92 2			4379,70	TH
	71,36 2 ! 70,80 2 70,34 2 ! 69,01 1 ! 66,71 3	4374,13 1 u	4378,95 9	71,7 1	EV [N]
4366,80 I		69,56 2 67,07 8		69,7 66,92	N TH
	57,95 1 ! 51,72 1 ! 51,24 3 ! 50,58 4 49,03 4 ! 47,86 7		58,30 4 !		
51,28 I		51,34 8		51,6 50,5	N Th
49,31 6		49,48 9		49,46 48,31	K K
47,72 10		47,46 5 45,65 6	48,00 2	47,47 45,59	K K
45,46 I					
	45,08 2 44,52 1 ! 43,28 1 !		43,54 1	43,9 41,8	HA N
	40,35 1 ! 39,92 1 !	42,03 1 u 40,29 2 u			
	36,26 1 !	37,07 5 36,97 5 ! 32,15 2 u		36,77 31,9 31,7	TH K N
	31,41 1 ! 31,05 3 ! 30,56 3 !		31,11 1 !	31,20 30,37	TH "
		28,83 1 27,61 3 25,99 2 19,71 8 17,22 8 03,88 2 u		27,60 25,90 19,9 17,20 03,80	" " N TH "
19,57 I	19,84 3 !				
17,02 I	17,31 3 !				
*)		4295,33 1 u 91,88 1 u 85,98 1 u 83,62 1 u		4291,90	"
		75,75 3 u			
	4267,45 2 !	67,39 3 u 54,26 3 u	4268,44 1 67,36 3		
4241,86 1 u	41,94 9 37,08 9  28,13 7		31,96 9 37,11 9 32,07 1 ! 28,32 5	54,1 41,9 37 28 23 4	N K K K N

\*) Unterhalb 4300 A.-E. dienten als Normalen Eisenlinien von Exner und Haschek, oberhalb die internationalen von Kayser.

(Fortsetzung.)

Messungen				Anmerkungen	Mittel**)	
O	Au-	N	Au-			Ele-
VI	tor	VII	tor	VIII	IX	ment
		4379,75 1	EH		4379,72	N
					79,13	"
				4371,40 TH	74,13	O ?
					71,55	N
					70,80	?
4369,48 1	EH			4369,7 Ei [O]	69,57	O
67,04 3	"	61,80 1	"	4366,90 K; 4367,3 Ei [O]	67,08	"
					61,80	N
					58,33	"
51,54 3	"			4351,7 Ei [O]; 4351,40 TH	51,53	O
					50,64	"
49,57 6	"	48,14 2	"	4349,8 Ei [O]; 4349,30 TH	49,55	"
			Th	4348,13 FA	48,16	N
47,58 2	"	47,5		4347,62 FA; 4347,8 Ei [O]	47,71	O
45,71 3	"			4345,9 Ei [O]; 4345,68 FA	45,75	"
					45,08	?
42,01	L	42,0	N		43,64	N
40,50	"				42,01	O
					40,51	"
37,01 2	EH			4337,3 Ei [O]	37,19	"
				4336 K	36,65	"
32,2	Ei	32,10 1	EH		32,19	"
31,23 1	EH				31,51	"
		31,1	N		31,21	N
28,70 1	"			4329,0 Ei [O]	30,57	"
27,61 1	"			4327,8 Ei [O]	28,91	O
25,85 1	"			4326,2 Ei [O]	27,70	"
19,78 3	"			4319,62 K; 4319,9 Ei [O]	26,03	"
17,27 3	"				19,85	"
03,74 1	"			4317,25 L [O]	17,31	"
4295,05	L			4303,77 L [O]	03,85	"
91,45	"				4295,19	"
85,88	"				91,74	"
83,21	"				85,94	"
	"				83,42	"
75,77	"	4282,43 1	EH		82,43	N ?
	"	76,0 1	"		75,84	O
					68,44	N ?
53,24 1	EH	66,45 4	"	4266,7 N [N]	67,47	"
				4254,24 L [O]	54,09	O
		41,94 5	"	4241,92 TH	41,95	N
		36,93 5	"	4237 N [N]	37,0	"
		28,56 3	"	4228,0 He [O]; 4228,92 TH	28,34	"
		23,35 1	"		23,28	"
		22,5 1	"		22,5	?

\*\*) Korrektion auf I. A. = - 0,17.

Tabelle 1.

Eigene Messungen				Frühere	
Luftfunke	Lufttröhre	O-Röhre	N-Röhre	Luft	Autor u. [Element]
I	II	III	IV	V	
			4216,00 1 !		
			07,52 1		
	4200,19 4 !		00,20 6		
	4199,81 2	4197,09 1		4199,22	TH
	95,94 2 !		95,81 3	96,5	N
4189,98 2	90,04 3	92,93 1 90,11 10		90,0 88,9 85	" K "
85,67 1	85,63 2 79,72 2 ! 76,38 7 72,39 3 !	85,77 9	79,74 2 ! 76,39 4 ! 71,81 3	76,7 72,12 69,39	N [N] TH K
		69,52 4	66,76 1 !		
		56,92 2 53,61 7 u		53,53	"
53,51 1 u	53,50 2	46,40 4			
46,00 1	45,95 4 !	44,02 3 42,51 2	45,95 3	45,84 43,86 42,19 40,74 38,07 33,68 32,90	W K W ? ? " K
33,83 1 33,00 1	33,79 2	33,07 6	33,76 2		
		29,74 1		29,56 24,03 21,60 20,42 19,30	W " " " K
	24,20 2	21,87 3 20,74 5 19,49 9	24,23 1		
21,64 1 ! 20,53 1 ! 19,41 2	19,36 3	14,26 1 12,31 3		13,81 12,06	W K
		11,08 3 05,16 7		11,01 05,02 03,25 4097,16	TH W K W
05,13 1 ! 03,31 1 ! 4097,24 1 u	05,02 2 ! 03,54 8 4097,46 8		03,52 10 4097,49 10		
93,09 1		4096,91 2 u 93,12 4 89,44 4 u 87,39 1 u 85,39 4		92,94 89,25 85,18 81,7 78,89 75,94 72,28	" " " N W " "
79,06 1 u ! 76,09 3	82,40 2 76,01 5 73,26 3 ! 72,35 4 !	79,00 4 76,09 10 72,39 9	82,23 1 ! 73,12 2		

(Fortsetzung.)

Messungen				Anmerkungen	Mittel*)	
O	Autor	N	Autor		IX	Element
VI		VII		VIII		
		4215,6	N		4215,8	N
		11,5	1 EH		11,5	" ?
		07,1	N		07,31	"
		06,80	2 EH		06,80	" ?
					00,20	" ?
4196,88	L	4199,2	2 "		4199,41	
		96,20	1 "	4195,6 He[N]	96,99	O
92,76	"				96,01	N
90,06	8 EH			4190,08 L[O]	92,85	O
					90,05	"
85,72	6 "			4185,8 Ei[O]; 4185,8 N	89,1	" ?
		79,80	1 "		85,71	"
		76,16	3 "		79,75	N
72,0	1 "	72,0	N		76,41	"
69,49	2 "			4169,5 Ei[O]; 4169,47 TH	72,06	"
		67,2	"		69,51	O
56,83	1 "				66,98	N
53,56	4 "			4153,57 TH; 4153,7 Ei[O]	56,88	O
		52,21	1 EH		53,60	"
46,3	Ei				52,21	N ?
		46,03	4 "	4145,95 K; 4145,8 N[N]	46,35	O
43,89	1 EH			4143,75 W; 4144,0 Ei[O]	46,01	N
42,36	1 "			4142,4 Ei[O]	43,99	O
					42,42	"
		33,85	2 "	4133,79 TH	33,85	N
33,02	2 "			4133,2 Ei[O]; 4132,89 W;		
				[4132,9 N; 4133,2 He[N]]	33,07	O
29,60	1 "			4129,62 L[O]	29,68	"
24,27	2 "	24,2	He	4124,0 N	24,19	N
21,73	2 "			4121,5 K; 4121,8 N	21,76	O
20,62	3 "			4120,33 K; 4120,6 N	20,59	"
19,46	8 "	19,6	"	4119,28 W; 4119,2 Ei[O]	19,45	"
		16,65	1 EH		16,65	N ?
14,20	1 "				14,15	O
12,26	2 "			4112,08 W; 4112,4 N; 4112,4		
				[Ei[O]]	12,32	"
11,06	2 "			4111,2 Ei[O]; 4110,87 W u. K	11,08	"
05,15	3 "			4105,04 TH; 4104,97 K	05,13	"
03,4	Ei	03,46	3 "	4103,22 W; 4103,4 N	03,44	N
4097,43	L	4097,43	3 "	4097,49 TH; 4097,4 N[N]	4097,41	
96,9	Ei			4096,9 N[O]	96,91	O
93,15	3 EH			4093,2 Ei[O]; 4093,1 N	93,13	"
89,23	2 "			4089,43 L[O]	89,39	"
87,33	L				87,36	"
85,36	3 EH			4085,5 Ei[O]; 4085,3 N	85,38	"
		4081,70	1 "	4082 He[N]	82,01	N
79,11	2 "			4079,1 N	79,07	O
76,08	10 "			4076,2 Ei u. N[O]; 4076,19 TH	76,13	"
					73,19	"
72,40	10 "			4072,5 Ei[O]; 4072,34 TH	72,35	"

\*) Bezogen auf Rowland; Korrektion auf L. A. = - 0,15.



Tabelle 1.

Eigene Messungen				Frühere							
Luftfunke		Lufttröhre		O-Röhre		N-Röhre		Luft		Autor u. [Element]	
I		II		III		IV		V			
4069,81	3	4069,92	4	4070,00	9			4069,88		W	
				61,05	2 u			60,88		„	
		43,59	7			4043,62	5				
41,29	2 u	41,45	10			41,50	9	41,32		„	
35,13	1 u	35,25	8			35,22	5	35,07		„	
		26,39	6			26,09	3	25,84		„	
		13,98	2					14,18		„	
								3998,67		„	
3995,22	9	3995,23	10			3995,24	10	95,13		„	
82,90	1 !			3983,05	4			82,72		„	
								79,55		„	
73,40	3	73,41	3	73,47	9			73,30		„	
				61,74	3			68,46		„	
								61,49		„	
								58,67	?	„	
56,04	I	56,00	5			56,08	7	55,95		„	
54,49	I	54,55	2	54,63	6			54,44		„	
								51,18	?	„	
				45,34	3			47,46		„	
								45,08		„	
								40,55	?	„	
						39,63	1 !	39,65		„	
						38,55	2	38,83		„	
						34,48	2	34,7		N	
								33,58		W	
				20,99	I						
19,19	3	19,18	7			19,38	5 !	19,10		„	
12,27	1 !			12,28	6			12,16		„	
				07,77	I			07,75	??	„	
						06,80	6 !				
3882,60	1 v			3882,53	5			3882,41		„	
				76,17	I						
				71,54	I	3871,45	1 !				
66	1 u			64,82	2			64,69		„	
				63,87	I						
				57,46	I						
				56,44	I			56,50		„	
				51,33	1 u			51,11		„	
								50,73		„	
				48,21	I			48,02		„	
				43,13	I			42,91		„	
39,05	1 u	3838,63	3			38,87	3	39,31		„	
								33,66		TH	
								30,73	?	W	
		29,90	3			29,86	2	30,07	?	„	

(Fortsetzung.)

Messungen				Anmerkungen	Mittel *)	
O	Autor	N	Autor		IX	Element
VI		VII		VIII		
4070,04	10 EH			4070,07 L[O]	4069,99	O
61,07	L	4063,70	1 EH		63,70	N ?
		56,5	1 "		61,07	O
		41,48	5 "	4041,4 N[N]; 4041,39 TH	56,5	N ?
		35,07	4 "	4035,2 N[N]	43,61	"
		25,77	3 "	4025,9 N[N]	41,43	"
14,1	1 EH			4014,3 N	35,19	"
					26,04	"
					14,28	O
		3995,26	50 "	3995,2 N[N]; 3995,275 mit [größerer Dispersion]	3998,67	?
3982,90	2 "			3983,0 N u. Ei[O]; 3982,92 TH	95,275	N
73,44	8 "				82,94	O
61,82	L			3973,51 L[O]; 3973,5 N	79,55	A ?
				3968,6 N	73,47	"
					68,63	A ?
					61,75	"
54,55	4 EH	56,04	6 "	3955,9 He[N]; 3956,1 N	56,09	N
47,55	1 "			3954,64 L[O]; 3954,6 N	54,56	O
45,25	3 "					
		40,20	3 "	3945,3 N u. Ei[O]	47,61	"
		39,8	He	3939,80 TH	45,30	"
					40,48	N
19,6	Ei	19,24	10 EH	3919,2 N[N]; 3919,25 Th	39,77	"
12,20	3 EH			3912,3 N u. Ei[O]; 3912,30 TH	38,84	"
07,73	1 "	09,29	1 "		34,59	"
					33,58	?
					20,99	O ?
3882,47	3 "	3893,43	1 "	3803,50 TH	19,28	N
76,1	N			3882,5 Ei[O]; 3882,6 N	12,29	O
64,74	1 EH				09,29	N ?
63,70	1 "			3864,8 Ei[O]; 3864,90 TH	07,75	O
				3863,8 N[O]		
		61,83	1 "		3893,47	N
		57,2	1 "	3857,40 TH	82,55	O
51,50	1 "			3851,3 N[O]	76,14	"
48,18	1 "	50,65	1 "	3850,6 N	71,50	?
43,2	N	45,27	1 "		64,83	"
		43,12	1 "		63,75	"
		39,30	3 "	3843,1 N	61,83	N
				3839,27 TH; 3839,1 He[N]	57,35	NO
		30,82	2 "	3830,6 He[N]; 3831,0 N	56,57	O
					51,38	"
					50,72	N
					48,20	O
					45,27	N ?
					43,15	O
					39,07	N
					33,66	?
					30,84	"
					30,01	"

\*) Bezogen auf Rowland; Korrektion auf I. A. = - 0,15.

Tabelle 1.

Eigene Messungen				Frühere	
Luftfunke	Lufttröhre	O-Röhre	N-Röhre	Luft	Autor u. [Ele- ment]
I	II	III	IV	V	
		3804,73 1 u		3824,4	N
		03,24 1 u		04,00	W
		3791,53 1		3791,57	"
		74,25 1		82,3	N
			3771,14 2	70,9	"
		62,93 1		64,58	W
		60,01 4		59,57	"
		57,37 2			
		54,87 3		54,64	"
				54,22	"
3748,15 2		49,69 6		49,50	"
		40,32 1 u		41,06	"
36 1 !				36,9	N
33,63 1	3729,44 2			29,31	W
	27,51 2	27,51 5		27,37	"
26,22 1				26,6	HA
19,10 1 !		15,23 2			
12,77 1 u !		12,93 4		12,77	W
11,74 2 u				09,18	"
		07,39 2		07,25	"
		03,45 1			
		02,93 1		02,98	"
3701,84 1 u		3698,90 1		02,0	HA
			3671,93 1 !	3698,72	W
			71,31 1 !		
			70,61 1 !		
			54,93 1		
			50,26 2		
	3647,83 2 !				
	38,13 2 !			39,55	"
	09,44 1 !			09,82	"
	3593,82 2			3594,73	"
	88,57 2			89,01	"
				87,00	"
	82,20 1 !		3582,10 1 !	82,80	"
				77,21	"
				76,81	"
				70,31	"
				60,40	"
		3536,21 1 !			
	19,30 1 !				
	14,48 2 !			15,04	"

(Fortsetzung.)

Messungen				Anmerkungen	Mittel*)	
O		N	Autor		IX	Element
VI		VII		VIII		
3824,23	1	EH		3805,1 N[O]; 3804,3 N	3824,32	O
04,23	1	"			04,51	"
03,16		L			03,20	"
					3791,65	" ?
					82,3	"
3774,22		"			74,24	"
		3771,09	1 EH		71,04	N
62,62		"			63,44	O
60,00	1	EH		3760,04 L[O]; 3759,9 N	59,94	"
		58,41	1 "		58,41	N
57,42		L			57,40	O
54,82	1	EH		3754,88 L[O]; 3754,6 N	54,80	"
					54,22	" ?
49,66	5	"		3749,7 N	49,69	"
					48,15	" ?
39,95		44,4	1 "		44,4	N ?
		L			40,53	O
					36,9	"
		29,41	1 "	3729,4 N	33,63	" ?
27,47	4	EH		3727,5 Ei[O]; 3727,4 N	29,44	N
					27,49	O
					26,41	"
15,23		L			15,23	"
12,95	2	EH		3712,9 N	12,95	"
					11,74	" ?
09,45	1	"			09,42	"
07,4		N			07,41	"
03,4		N			03,45	"
					03,05	"
					01,92	"
3698,87		L			3698,90	"
					54,93	N ?
					50,26	" ?
				3639,0 HA	38,89	"
				3610,0 HA	09,82	"
		3594,60	1 "	3595 HA	3594,22	N
		89,2	1 "	3589,6 HA	89,09	"
				3583,7 HA	82,75	"
					77,41	" ?
					77,01	" ?
					70,51	" ?
		60,43	1 "		60,52	"
		45,23	1 "		45,23	" ?
				3514,1 HA	14,61	"

\*) Bezogen auf Rowland; Korrektion auf I. A. = - 0,15.

Tabelle 1.

Eigene Messungen				Frühere	
Luftfunke	Lufttröhre	O-Röhre	N-Röhre	Luft	Autor u. [Element]
I	II	III	IV	V	
			3499,56 2 !	3491,99	W
	3480,59 1 !			87,23	"
		3470,21 2 u !		71,08	"
		61,09 2 !		61,63	"
		55,27 1		50,59	"
		48,20 1			
		44,30 1			
3437,58 4 u	3437,31 6 18,31 1 !		37,28 7	37,31	"
08,56 1 u	08,11 2 !	3410,25 1 u		08,29 2	EV[N]
		07,85 1 u			
3390,53 1		3390,41 4		3390,24	W
		77,36 2		77,20	"
	71,03 1 !		3374,01 1	73,94	"
				70,90	"
				67,15	"
				54,14	"
		50,98 1 !		49,40	"
45,22 2					
		40,89 1			
29,51 2 u	28,81 4 !		29,02 2 !	31,93	"
				29,49	"
				24,93	"
				20,86	"
		12,44 1		18,72	"
	11,35 1 !			12,56	"
02 1	01,87 2			01,87	"
		3290,27 1		3289,18	"
		87,87 1 u			
3282,50 1	3285,85 2				
74,19 1 !		73,77 1 !		74,2	HA
		71,24 1			
		67,25 1			
		65,44 2		65,11	W
		60,96 2			
47,67 1		38,53 1 !			
		36,69 1 !			
				30,17	"
				19,82	"
				3158,71	"
		3138,51 1 u		39,05	"
3135,29 1 u		34,86 1 u		35,29	"
		32,79 1			

(Fortsetzung.)

Messungen			Anmerkungen		Mittel*)	
O	Autor	N			IX	Element
VI		VII		VIII		
					3492,19	?
					87,43	?
		3471,08	1	EH	70,85	
					61,46	O
					55,27	" ?
					50,79	" ?
					48,20	" ?
					44,30	" ?
		3437,43	3	" 3436,9 HA	37,34	N
3410,2	Ei				10,25	O
08,39	1 EH			3408,29 W	08,37	ON
07,7	1 "				07,78	O
3390,43	2 "			3389,9 HA	3390,34	"
77,33	1 "				77,36	"
		3374,2	1	"	74,12	N
		72,2	1	"	71,38	"
		67,43	1	"	67,39	"
		66,0	1	"	66,0	"
54,20	1 "				54,27	O
					49,60	?
					45,22	?
					40,89	O ?
		31,89	2	"	32,01	N
25,1	1 "	29,55	2	" 3329,3 HA[N]	29,31	"
20,80	1 "				25,13	O
					20,03	"
					18,92	?
					12,61	"
					01,98	
3287,8	Ei				3289,83	"
					87,87	"
					85,85	?
73,9	"				82,50	?
71,2	"				74,01	"
					71,24	" ?
65,41	1 EH				67,25	" ?
					65,40	"
					60,96	" ?
					47,67	?
					30,37	?
					20,02	?
3139,45	1 "			3138,6 Ei[O]	3158,91	?
35,3	1 "			3134,9 Ei[O]	38,95	"
					35,18	"
					32,79	" ?

\*) Bezogen auf Rowland; Korrektion auf I. A. = - 0,13.

Tabelle 1.

Eigene Messungen				Frühere	
Luftfunke	Lufttröhre	O-Röhre	N-Röhre	Luft	Autor u. [Element]
I	II	III	IV	V	
3060,13	1			3130,07	? W
59,22	2 !			3059,17	"
				47,11	? "
				23,62	2 EV [N]
07,47	1 u			06,99	3 " "
				2992,75	2 " [O]
				83,66	4 " "
				59,68	2 " "
				35,7	? W
2927,55	1 u			27,4	? "
2881,68	3			2885,49	3 EV [N]
				79,82	2 " "
				78,88	2 " [O]
				78,00	2 " [N]
				73,62	? W
				58,36	? "
				37,96	? "
				23,66	2 EV [N]
				2799,12	2 " "
2795,55	1				
67,70	1 !				
55,98	3 !				
53,50	1 !				
49,42	2 !				
47,19	1 !				
46,79	1 !				
43,44	1 !				
39,79	1 !				
27,77	1 !			33,18	4 " [O]
				15,24	2 " "
				10,05	4 " [N]
				2686,09	1 " [O]
				73,38	2 " [N]
2599,47	4				
98,48	1 !			2598,01	1 " [O]
				91,07	2 " [N]
				80,58	1 " [O]
				75,13	2 " "
				74,93	1 " [N]
58,14	2			71,40	1 " [O]
				30,23	1 " "
25,65	1 !			30,15	1 " [N]
				26,84	1 " [O]
				22,33	2 " [N]
				21,03	2 " "
				20,31	2 " "
				17,89	1 " [O]
16,27	2 !			16,13	2 " [N]

(Fortsetzung.)

Messungen				Anmerkungen	Mittel*	
O VI	Autor	N VII	Autor		IX	Element
					3060,13 59,30	?
3007,42	2 EH			3007,22 W	23,62 07,33 2992,75 83,66 59,68	N ? N O O ? " ? " ?
					27,58 2885,49 80,75 78,88 78,00	N ? N ? " ? O ? N ?
					2823,66 2799,12 95,55	" ? " ? ?
					33,18	O ?
					15,24 10,05 2686,09 73,38 2599,47	" ? N ? O ? N ? ?
				2598,4 HA	98,30 91,07 80,58 75,13 74,93 71,40 58,14 30,23 30,15	O N ? O ? " ? N ? O ? ? " ? N ?
2522,30	1 EH				26,84 22,32 21,03 20,31 17,89 16,20	O ? O N N ? " ? O ? N

\*) Bezogen auf Rowland; Korrektion auf I. A. = - 0,11.



Tabelle 1.

Eigene Messungen				Frühere	
Luftfunke	Lufttröhre	O-Röhre	N-Röhre	Luft	Autor u. [Ele- ment]
I	II	III	IV	V	
2514,46 1				2507,31	W
07,02 1					
02,23 1				2496,45 1	EV [O]
2493,31 2 !				85,86	W
				81,34 1	EV [N]
78,74 1 !				78,70 1	" [O]
65,79 1 u				61,40 2	" [N]
				55,00 1	" [O]
45,60 1 !				45,55 3	" "
44,63 1 !				44,23 2	" "
				36,05 1	" "
				33,60 2	" "
				25,55 1	" "
				18,59 2	" "
				15,10 1	" "
				11,60 1	" "
				07,46 2	" "
06,86 2				06,37 2	" "
04,96 2 !				05,07	W
2399,30 1 !				2395,63	"
95,68 2				75,72 2	EV [O]
88,66 1 !				69,98	W
82,10 2				65,15 2	EV [O]
71,34 1 !				17,19 2	" [N]
43,66 1 !				16,63 2	" "
				2293,41 2	" [O]
				91,99 1	" [N]
				90,89 1	" [O]
2287,65 1 !				87,89 1	" [N]
68,01 1 !				87,11 1	" "
62,57 1				48,86 1	" "
				47,96 1	" "

(Fortsetzung.)

Messungen				Anmerkungen	Mittel*)	
O	Autor	N	Autor		IX	Element
VI		VII		VIII		
					2514,46	?
					07,27	
					02,23	?
					2496,45	O ?
					86,06	?
					81,34	N ?
					78,81	O
					65,79	?
					61,40	N ?
					55,00	O ?
2445,55	I	EH			45,57	"
					44,43	"
33,63	I	"		2433,72 W	36,05	" ?
				2424,86 W	33,72	"
18,70	I	"			25,31	" ?
					18,65	"
					15,10	" ?
				2411,92 W	11,86	"
					07,46	" ?
					06,62	"
					05,12	"
					2395,76	
					82,10	?
					75,72	O ?
					70,76	
					65,15	" ?
2318,71	I	"			18,71	" ?
					17,19	N ?
					16,63	" ?
					2293,41	O ?
					91,99	N ?
					90,89	O ?
					87,77	N
					87,11	" ?
					62,57	?
					48,86	" ?
					47,96	" ?

\*) Bezogen auf Rowland, Korrektion auf I. A. = - 0,07.

Ein Vergleich der Spalten I und II lehrt, daß im Spektrum des Luftfunkens Linien auftreten, die im Spektrum einer mit Luft gefüllten Geißlerröhre nicht vorhanden sind und umgekehrt. Sodann ist es ziemlich häufig, daß die dem Funken und der Geißlerröhre gemeinsamen Linien in der Luftröhre eine stärkere Intensität besitzen, als im Funken. Der umgekehrte Fall, daß Linien der Geißlerröhre im Funken verstärkt werden, ist seltener. Zu demselben Resultate führte auch die Betrachtung der Platten, auf denen Luftfunke und Luftröhre zugleich aufgenommen wurden, sowie die Ausmessungen, die zur Orientierung stattfanden. Vergleicht man meine Angaben mit denen anderer Beobachter, so bleiben sie innerhalb des Empfindlichkeitsbereiches meiner Platten wenig hinter denen von Eder und Valenta, Exner und Haschek zurück, die von den neuesten Beobachtern wohl das meiste Material liefern. Wie leicht erklärlich, führe ich auch Linien, die diese nicht haben und umgekehrt. Eder und Valenta geben, beiläufig bemerkt, nur im Bereiche von längeren Wellenlängen eigene Messungen, im Bereiche der mittleren und kürzeren Wellenlängen stützen sie sich auf die Mitteilungen von Exner und Haschek und von Schniederjost. Allgemein kann man sagen, daß das Funkenspektrum der Luft dieselben Linien enthält, die auch in Geißlerröhren, welche mit Luft, Sauerstoff oder Stickstoff gefüllt sind, auftreten, oder deutlicher gesagt, daß der in Luft, Sauerstoff oder Stickstoff überschlagende Funke ein ähnliches Spektrum liefert, wie die mit Luft, Sauerstoff und Stickstoff gefüllten Geißlerröhren.

Nach Fertigstellung der Arbeit lernte ich noch zwei Publikationen kennen, deren erste lautet: C. Porlezza. Lo spettro a righe dell' azoto in tubo di Geißler. Rend. Acc. Linc. (5) 20, 584—587, 662—645, 1911. Die Wellenlängenangaben dieser Arbeit, die das Stickstoffspektrum in Vakuumröhren behandelt, mögen hier folgen.

Unter „Bemerkungen“ in der folgenden Tabelle bedeutet:

- 1) von mir in Stickstoffröhre gemessen;
- 2) von anderen Beobachtern oder von mir unter anderen Bedingungen gemessen; O = Sauerstoff. Als Grundlage für diese Bemerkungen diene Tabelle 1.
- 3) bedeutet: auch von Schulemann als Luft im Funkenspektrum des Indiums gemessen (O. Schulemann, Das Funkenspektrum des Indiums. Diese Zeitschr. Bd. X, 263, 1912).

Diejenigen Linien, die Schulemann außerdem noch als

Tabelle 1a.

N			N			N		
$\lambda$	i	Bemerkungen	$\lambda$	i	Bemerkungen	$\lambda$	i	Bemerkungen
6610,06	4	2) 3)	4987,22	3	2)	4236,24	8	2) 1)
6481,34	5	2)	4895,17	3	2)	28,52	7	2) 1) 3)
6378,79	2	2)	67,29	0	1) 2)	22,29	1	2)
56,73	0		60,46	1	2)	19,39	0	
40,84	0		10,30	3	2)	16,44	1	2) 1)
6283,29	0		03,53	6	2) 1)	06,42	6	2)
42,31	0		4793,85	3	2)	4199,31	4	2)
6173,47	1		88,31	6	2) 1)	95,97	3	2) 1)
67,90	1		79,90	5	2) 1) 3)	79,82	5	2) 1)
5952,20	3	2) 3)	74,83	3	2)	75,93	6	2) 1)
41,49	5	2) 3)	21,67	1		70,79	5	2) 1)
31,50	4	2) 3)	17,85	3	2) 3)	66,54	1	2) 1)
27,57	3	2) 3)	12,17	1		51,54	2	2)
5767,51	2	2)	09,77	2	2) O, 3)	45,47	5	2) 1) 3)
47,21	3	2) 1) 3)	04,64	1	2)	39,18	0	2)
30,46	1	2) 3)	4674,89	4	2) 1)	33,32	4	2) 1) 3)
10,70	4	2) 1)	71,13	1		23,91	3	2) 1) 3)
5686,14	4	2) 1)	67,25	3	2) 1)	09,58	2	
79,52	6	2) 1) 3)	54,48	4	2) 1)	03,12	4	2) 1)
76,01	4	2) 1)	43,35	8	2) 1)	4097,04	5	2) 1)
66,54	5	2) 1)	40,57	4	2) 1) 3)	82,00	3	2) 1)
5551,90	2	2)	34,07	4	2) 1) 3)	57,21	3	2)
43,37	3	2) 1)	30,58	9	2) 1)	41,37	6	2) 1) 3)
35,27	4	2) 1)	21,46	6	2) 1)	34,53	5	2) 1) 3)
30,23	3	2) 1)	13,88	6	2) 1)	25,42	5	2) 1)
26,24	2	2)	07,16	7	2) 1)	3995,11	10	2) 1) 3)
5495,87	4	2) 1) 3)	01,54	7	2) 1)	55,77	6	2) 1)
80,38	2	2) 1)	4572,29	0	2)	40,06	5	2) 1)
78,41	1	2)	64,71	2	2) 1)	34,32	1	2) 1)
62,82	1	2) 1)	52,26	4	2) 1) 3)	18,83	7	2) 1)
54,28	1	2) 1)	45,99	1	2) 1) 3)	3893,42	1	2)
52,20	1	2)	34,77	1	2) 1)	70,96	2	2) 1)
5351,34	1	2)	29,74	7	2) 1)	61,11	2	2)
40,55	0	2)	23,51	2	2) 1)	56,51	4	2) O
38,81	0	2)	18,32	1	2) 1)	50,10	1	2)
20,54	0	2)	14,83	2	2)	48,51	3	2) O
5185,04	0	2)	10,78	2	2) 1)	42,76	3	2) O
82,86	0	2)	07,68	4	2) 1)	39,09	5	2) 1)
79,58	3	2)	4488,25	2	2) 1)	30,22	3	2) 1)
76,02	2	2)	77,77	3	2) 1) 3)	3729,20	1	2) 3)
73,34	1	2) 3)	74,44	0		3670,68	1	1)
71,64	0	2)	59,98	2	2) 1)	15,48	0	
68,08	0		47,03	10	2) 1)	09,62	1	2)
5073,74	1	2)	32,53	4	2) 1)	3593,32	2	2)
45,07	4	2) 1)	02,20	3	2)	3198,39	1	1)
25,69	3	2)	4393,01	0	2)	37,00	7	2) 1) 3)
24,07	1	2)	85,35	0		07,92	2	2) 3)
15,65	3	2) 3)	78,62	0	1) 2)	3353,66	1	2) O, 3)
11,80	2		74,40	0	2) O	31,58	4	2) 3)
10,65	4	2) 1) 3)	56,62	0	1) 2)	29,22	5	2) 1)
07,42	4	2) 1)	42,18	0	2) O	24,77	1	2) O
05,12	6	2) 1) 3)	4277,06	0	2)	20,23	1	2) O, 3)
01,34	7	2) 1)	68,31	1	1)	17,67	1	2)
4994,34	4	2) 1)	64,31	0		3134,14	1	2) O
91,22	1	2)	41,71	8	2) 1)			

Luftlinien gefunden hat, sind in Tabelle 1b zusammengestellt, in der + bedeutet: auch in Tabelle 1 enthalten.\*)

Tabelle 1b.

4924,82 +	4185,65 +	3749,51 +	3318,87 +
4806,13 +	33,76 +	27,35 +	12,57 +
4735,89 +	10,82 +	12,86 +	01,90 +
4699,22 +	04,97 +	02,89 +	3135,36 +
4481,87 +	4093,02 +	3639,61 +	3059,18 +
65,40 +	85,18 +	3594,66 +	24,81 +
52,59 +	79,00 +	77,25 +	2858,32 +
25,97 +	75,94 +	70,39 +	2739,84 +
4396,16 +	72,40 +	3491,98 +	2507,35 +
71,43 +	69,93 +	61,57 +	2424,86 +
49,41 +	3990,04 +	3390,35 +	04,87 +
47,98 +	82,85 +	77,28 +	2395,66 +
4189,93 +	47,48 +	70,90 +	

(Fortsetzung folgt in Heft 6.)

## Referate.

### Bücherbesprechungen.

**Max Wolf.** Die Milchstraße. 48 Seiten mit 53 Abbildungen im Text und auf 10 Lichtdrucktafeln. Leipzig 1908, J. A. Barth.

Die interessante, mit Reproduktionen vieler ausgezeichneten Aufnahmen des bekannten Astronomen ausgestattete Monographie ist eine Wiedergabe des Vortrages, den der Verf. auf der Dresdener Naturforscherversammlung gehalten hat. Das Problem der Milchstraße wird in anschaulicher, allgemeinverständlicher Form erörtert, und zwar unter so gründlicher Berücksichtigung aller einschlägiger Fragen, daß ein sehr erheblicher Teil der kosmischen Physik eine klare Darlegung erfährt.

Karl Schaum.

**J. W. N. Le Heux.** Lissajoussche Stimmgabelkurven in stereoskopischer Darstellung. 18 Tafeln mit Text. Leipzig 1911, J. A. Barth.

Der Verf. hat mit Hilfe der bekannten Lissajousschen Anordnung Paare von Schwingungsbildern mit geringer Phasendifferenz gewonnen; die aufgezeichneten Schwingungen dauerten meist längere Zeit an; das Schwingungszahlenverhältnis wurde stark variiert. Bei stereoskopischer Betrachtung geben die Zeichnungen einen sehr schönen Überblick über die komplizierten Schwingungsfiguren; sie werden in erster Linie für Mathematiker von Interesse sein.

Karl Schaum.

\*) Seitdem noch: F. Klein, Diss. Bonn 1913, — H. Schippers, Diss. Bonn 1912, — A. Nacken, Diss. Bonn 1913, bei denen man Luftlinien aus dem Funkenspektrum findet, die in den Spektren verschiedener Metalle mit gemessen wurden. Die Zahlen stimmen mit den Mittelwerten der obigen Tabelle innerhalb von Fehlergrenzen, die nicht größer sind, als die Abweichungen dieser Messungen unter sich.

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XII. Band.

1913.

Heft 6.

## Über die Goldsteinsche Methode zur Darstellung der „Grundspektra“ und über die Spektra der Luft, des Stickstoffs und Sauerstoffs in Geißlerröhren.

Von

Joseph Scharbach.†

(Fortsetzung aus Heft 5.)

### Salzspektra.

37. Es folgt jetzt der Hauptteil der Arbeit, der über die nach der Goldsteinschen Methode hergestellten Spektra von Salzen handelt. Hauptsächlich benutzte ich, wie schon oben gesagt, die Alkalien, und zwar die Haloidsalze. Das Verhalten der schwefelsauren Salze habe ich zunächst nicht untersucht, obschon auch dieses nicht ohne Interesse wäre. Es unterliegt jedoch kaum einem Zweifel, daß man z. B. von dem Verhalten von Chlorcalcium auch auf das Aussehen der Spektra der übrigen Erdalkalien schließen kann, und daß ähnliches wohl auch für andere Spektren gilt. Unter allen Salzaufnahmen, die im folgenden angeführt werden, gibt es keine, die nicht Linien des Luftspektrums enthielten. Es wurden daher alle Platten mit Aufnahmen von Salzspektren zuerst mit den Luftaufnahmen verglichen und sichere Luftlinien angemerkt. Diese fehlen in den folgenden Tabellen. Ebenso treten bei fast allen Aufnahmen Metall- und Metalloidlinien zugleich auf, ähnlich den Ergebnissen von de Gramont. Ging die Entladung des Induktoriums ohne Kondensator durch die Röhre, so zeigte die Kapillare schon bei okularer Betrachtung mitunter die Stickstoffbanden, stets traten diese aber auf den photographischen Platten auf. Im allgemeinen sind es bekannte Linien des Funkenspektrums, die die Platten enthalten; es genügte daher zur Identifizierung der Linien, bei allen Aufnahmen der Salzspektren eine zweimalige Messung, die stets auf das Rowlandsche Maß bezogen wurde. Spalte I in den folgenden Tabellen bringt immer die eigenen Messungen, die Spalten

unter dem Titel „Frühere Messungen“ Angaben aus dem Kayser'schen Handbuch, Bd. 5 und 6, von Exner und Haschek und von de Gramont, soweit sie hierhin gehören. Unter Luft stehen jedoch nur passende Mittelwerte aus Tabelle 1. Bei den Metallen und Metalloiden sind neben den Angaben der Wellenlängen wieder die Beobachter aufgeführt; hinter den Wellenlängen der Luftlinien folgt jedoch das betreffende Element. Die nächsten Spalten bringen die von Goldstein gemessenen Linien. Nur in der Tabelle, in welcher ein Element zum ersten Male auftritt, wurden die Linien Goldsteins für das betreffende Element vollständig angegeben, es hätte keinen Zweck, in jeder Tabelle sie alle zu wiederholen; in den darauf folgenden Tabellen sind sie nur insoweit angegeben, als sie ungefähr mit meinen Linien übereinstimmen.

Es folgen die einzelnen Salze.

38. Caesiumbromid. Beim Entladungsdurchgange war das Salz in der Kapillare bläulich-weiß, dann bildete sich sehr schnell über dem Salze an der Kapillarwand ein Beschlag. Plötzlich wurde hierauf die Kapillare hellweiß, jedoch bald färbte sie sich schmutzig rosa. Die Expositionszeit betrug 60 Minuten. Im weiteren Rohrteile der Entladungsröhre fand sich nach dem Entladungsdurchgange ein bläulich milchweißer Niederschlag, auch war die Kapillarwand angegriffen; jedoch zeigte sie keine Risse. Das Salz war, wie meist, festgebacken und zeigte eine grauweiße Färbung.

In der folgenden Tabelle 2 bedeuten weitere Abkürzungen: GW = Galitzin und Willip, Lo = Lokyer, Le = Lecoq, Ra = Ramage, KR = Kayser und Runge, H = Hartley, im übrigen gelten die Bezeichnungen der Lufttabelle. Goldsteins Caesiumangaben sind alle angeführt, seine Bromlinien nur bis 6000 Å. Die Bromlinien erhält Goldstein bei Entladung ohne Kondensator; diejenigen mit + verschwinden nach seiner Angabe bei Flaschenentladung. Es bedeutet in Spalte VI: 1) = hellste Linien des Grundspektrums (mit Kondensator erhalten) nach den Angaben der 1907 erschienenen Arbeit S. 325; 2) = ohne Kondensator erhalten (1908, S. 776); 3) = Linien des Grundspektrums mit Kondensator erhalten (1910, S. 431); 4) Außerserienlinien ohne Flasche auftretend (1910, S. 430).

39. Kaliumchlorid. Die ganze Röhre zeigte während der Entladung zuerst eine hellblaue Färbung, dann wurde die Kapillare weiß, der weite Rohrteil rosa; das Glas fluoreszierte wie immer, das Salz hatte währenddessen eine teilweise bläuliche Färbung angenommen. Die Expositionszeit betrug etwa 14 Minuten. Nach

Tabelle 2. CsBr.

Eigene Messung	Frühere Messungen			Goldstein		Anmerkungen
	Br	Cs	Luft	Br	Cs	
I	II	III	IV	V	VI	VII
			6563,32 H 5928,04 N		656 4) 5928 1) 4)	
	5852,40 EV	5926,2 EH 5845 KR		585 + 5778 + 559	584 1)	
5563,28 3	5590,15 "	5568,9 Ra	5592,24 O		556 1) 2)	
	5466,43 "	5417 H 10,9 Le	5478,31 N?	547 +	542 3) 541 3)	
	5395,69 "		11,71 "	5395 +	537 1) 3) 4) 535 1) 3)	
	45,53 "	5351 Ra	5351,38 "	5347 + 5308		
	04,31 "	04 "			527 3) 525 1) 3)	
5246,08 I		5256,96 "	5250,8 "			
35,19 I	5238,48 GW			5242		
24,10 I					523 1) 2) 3) 5225 4) 521 3)	5213,8 Neov. Luft
5179,82 2	5182,58 "		5183,38 O 79,53 N	5182 517		5176,14 [O]; 5173,63 [N]? 5171,73 [N]
	5054,86 "			5055	505 1)	
	4979,95 EV			4983 +	497 1) 4955 1)	4972,85 TH Luft
4952,94 I			4954,85 O			
30,75 I	30,72 GW		35,09 N	493		
29,02	28,97 EV		24,81 O	4925		
4870,66 I		4869,9 Lo	4879,87 N		487 1) 483 1)	4872,03 [O]
31,19 2	4816,90 "	30,1 "		482		
17,83 I						
4790,74 4	4785,64 "			4785		
81,65 I	80,52 GW		4781,42 "	478 +		
72,01 I	72,9 EV			4772		4771,8 N Luft 4768,2 N Luft
68,60 I				4756 +		
47,15 I	52,47 "					
23,82 I	19,80 EH		26,85 "	472		
08,57 6	08,2 EV			4707		
4696,78 I	4696,63 GW		4696,40 O			
82,00 2			78,09 N	468		4682,4 TH Luft 4661,73 [O]
			67,42 "		466 1)	
52,21 I	52,19 "					
25,52 I						



Tabelle 2. (Fortsetzung.)

Eigene Messung	Frühere Messungen			Goldstein		Anmerkungen
	Br	Cs	Luft	Br	Cs	
I	II	III	IV	V	VI	VII
4606,38 6	4614,86 EV 05,9 "	4603,99 EH		4615 +	4603 1)	4606,5 Th Luft
4528,38 2	4575,95 "			4576 +		
	25,82 "			4526 +		
	13,67 "		4514,87 N	4515 +		
03,00 I						4503,0 Th Luft
	4490,68 "		4488,27 "	448 +		
	77,96 "		77,88 "	4475 +		
	41,94 "		4442,07 "	3442 +		
4365,59 I u	4365,74 GW		4361,80 N?	4363		
4276,92 3		4277,28 "				4277,1 N Luft
66,79 2 u			4267,47 "			
65,27 2 u		65,6 Lo				4265,4 HA Luft
23,66 I	4224,0 EH		23,38 "	422		4222,5 [N]
4179,60 I	4179,65 "		4179,75 "			
4073,76 I u	4075,7 GW		4076,13 O			
71,77 I u	72,3 "		72,43 "			
69,68 I u			69,99 "			
40,54 I u			41,43 N			
3980,98 2 u	3981,0 EH					
24,85 I u	25,0 "					

der Entladung war der obere, salzfreie Teil der Kapillare mit einem feinen Salzniederschlag behaftet; stellenweise, soweit die Salzfüllung reichte, herrschte ein braungräulicher Wandbelag. War der Kondensator ausgeschaltet, so hatte die Kapillare ein schwach gelbes Aussehen, eine Aufnahme ohne Kapazität enthielt wie bei andern Salzen die Stickstoffbanden. Die Spaltbreite war 0,07 mm. In der folgenden Tabelle 3 bedeutet bezüglich Spalte VI: 1) = hellste Linien des Grundspektrums (mit Leydener Flasche erhalten), 2) = ohne Kondensator erhaltene Linien des Serienspektrums. Zu Spalte V: Mit Flasche verschwinden diese Linien, die bei Entladung ohne Kapazität vorhanden waren. Die Goldsteinschen Werte sind nur bis 6000 A.-E. angeführt. Die Bedeutung weiterer Abkürzungen ist: Schi = Schillinger, LD = Liveing und Dewar, Gr = Gramont.

40. KBr. Die Kapillare hatte zu Anfang der Entladung eine rötliche Färbung, sie wurde dann bläulich und zuletzt weiß. Diese Farbe blieb während der Aufnahme konstant. Die Expositionszeit war 15 Minuten, die Spaltbreite betrug 0,07 mm. Mitunter tanzten

Tabelle 3. KCl.

Eigene Messung	Frühere Messungen			Goldstein		Anmerkungen
	Cl	K	Luft	Cl	K	
I	II	III	IV	V	VI	VII
		5832,2 EV			583 2)	
		12,5 "			581 2)	
		02,0 "			580 2)	
		5782,7 "			578 2)	
5457,75 1 u	5457,28 EV					
44,44 1 u	44,41 "					
24,08 2 u	23,65 EH					
5392,58 1 u	5392,30 EV					
		5359,9 "			536 2)	
		43,4 "			5343 2)	
		40,1 "	5338,92 N?		534 2)	
		23,6 "	20,78 N		532 2)	
5222,16 I	5221,5 EH					
18,81 1 u	18,07 EV					
		5112,7 "			511 2)	
					510 2)	
		5084,5 "			508 2)	
5078,54 I	5078,36 "		5016,54 "		501 1)	
					497 2)	
		4965,5 "			496 2)	
		50 LD			495 2)	
		43,8 EV	4947,92 O		494 2)	4943,18[O]; 4942,7[N]; 4941,23[O]
4917,66 I	4917,87 "					
05,50 I	04,91 "					
4897,45 2	4897 Gr					
29,95 I		4829,30 EH			483 1)	
19,48 I	19,52 EH					
10,13 3	10,10 "		4810,26 N			
4794,53 4	4794,65 "		4793,98 "			
81,25 I	81,40 "		81,42 N?			
68,48 I	68,80 EV					4768,2 N Luft
39,96 I	40 Gr					
	4667,5 EH		4667,42 N	466		4661,73[O]
4649,04 I	49,1 EV		48,18 O			
08,25 2		4608,79 Schi	14,01 N	461	461 1)	
4591,06 I	4591,25 "		4591,06 O			
			35,13 N	453		4534,68[N]; 4530,27[N]
			18,17 "	451	451 1)	4514,87[N]; 4512,84[N]; 4511,14[N]
05,38 I		4505,46 "				
		4466,83 "	4478,68		447 1)	4477,88[N]; 4469,73[O]
4388,15 I	4391,12 "	4388,2 EH	4396,11 O	439	439 1)	4392,5[N]?
43,82 2	43,82 "		43,64 N			
40,14 I		40,20 "	40,51 O			
36,57 I	36,7 EH		36,65 "			
09,12 2 u	09,19 EV	09,10 "	19,85 "			
04,96 I	04,25 EH	05,1 Schi		431	431 1)	4317,31[O]
4291,90 I	4291,90 "		4291,74 O			
63,33 2		4263,45 EH	68,44 N?	426	426 1)	4207,47[N]
25,70 I		25,07 EV	28,34 N	422	422 1)	

Tabelle 3. KCl. (Fortsetzung.)

Eigene Messung	Frühere Messungen			Goldstein		Anmerkungen
	Cl	K	Luft	Cl	K	
I	II	III	IV	V	VI	VII
4222,92 I		4223,1 EV	4223,38 N			422,5 [N]?
4186,21 5		4186,15 EH	4185,71 O	418 1)		4189,1? Luft
49,22 1		49,39 Schi	56,88 „	415 1)		4153,60 [O]; 4152,21 [N]?
34,72 1		34,8 EH	33,85 N	413 1)		4133,07 [O]
32,69 2	4132,68 EV					
15,02 2		15,10 „	19,45 O	411 1)		4116,65 [N]? 4114,15 [O]; 12,32 [O]; 1108 [O]
4076,16 I			4076,13 „			
72,41 I			72,43 „			
69,72 1			69,99 „			
		4047,35 Schi		4047 2)		
		44,31 „	43,61 N	4044 2)		
01,40 I		01,35 „				
3995,10 I		3995,23 „	3995,257 „			
91,75 I	3991,70 EH					
73,00 I		72,75 EH	73,49 O			
55,38 I	55,58 EV	55,4 „				
3897,96 2		3898,0 „				
61,89 3 u	3861,6 EH	62,02 Schi	3861,83 N			
51,79 2 u	51,79 EV		51,38 O			
46,23 2 u	46,2 EH					
43,70 1 u	44,0 „					
33,17 1 u	33,50 EV		33,16 ?			
28,48 1 u	28,3 EH					
21,11 I	20,7 „					
05,94 I	05,6 „					
3799,46 1 u	3799,6 „					
83,27 I		3783,25 EH				
67,66 I		67,52 „				
46,17 I		49,1 EV	3749,69 O			
20,68 I	20,55 „					
3681,91 I	3682,1 EV	3681,7 EH				
70,62 I	70,4 EH	70,2 EV				
57,23 I	57,05 „					
23,01 I	22,78 „					
13,20 I	12,92 „					3613,6 HA Luft
02,47 2	02,2 EV					
3560,81 I	3560,80 EH		3560,52 N			
30,44 1 u	30,15 „	3530,98 Schi				
3393,39 1 u	3393,60 „	3392,82 „				
63,79 1 u		63,5 EH				

feinste Salzteilchen in dem Raume über der Salzschiicht. In der hergehörigen Tabelle 4 gelten für die Goldsteinschen Zahlen wie auch sonst dieselben Bezeichnungen wie oben.

41.  $\text{KFl}_2$ . Zuerst fanden Aufnahmen mit Fluorkalium statt. Damit jedoch die Fluorlinien eher hervorträten, wurde für weitere Aufnahmen Kalium bifluoratum gewählt. Das Aussehen der Röhre

Tabelle 4. Kaliumbromid.

Eigene Messung	Frühere Messungen			Goldstein		Anmerkungen
	Br	K	Luft	Br	K	
I	II	III	IV	V	VI	VII
5590,32 1	5590,15 EV		5592,24 O	559		
5495,33 1	5495,24 „		5495,89 N			
5332,18 2	5332,18 „					
5238,71 1	5238,48 GW			5242		
5182,57 2 u	5182,57 EV		5183,38 O?	5182		
64,65 1	64,56 „					
4930,81 1	4930 81 „		4935,09 N	493		
28,92 1	28,96 „					
4829,42 1		4829,30 EH			483 1)	
16,90 4	4816,90 „			482		
4785,64 7	4785,69 GW			4785		
			4781,24 N?	478 +		
76,66 1	76,5 EH					
67,32 2	67,29 GW					
43,00 2	42,90 „					
19,88 2	19,93 „		4726,85 N	472		
05,00 8	05,00 EV		05,48 O	4707		
4699,50 1	4698,77 „		4699,29 „			
93,37 1	93,30 EH					
78,81 3	78,89 EV		78,09 N	468		
49,26 2			49,18 O			
41,79 1	41,36 GW		41,95 „			
38,80 1			38,95 „			
4630,47 1			4630,69 N			
22,27 2	4622 Gr		21,54 „			4622,0 N Luft
07,72 1		4608,5 EH	07,27 „	461 1)		4607 Le [K]
4595,61 1			4596,25 O			
90,49 2			89,96 N			
42,43 1	4542,67 EV					
05,13 1		4505,46 Schi				
4387,92 1		4388,2 EH	4396,11 O		439 1)	4362,5 [N]?
66,63 1			67,08 „			
65,51 2 u	4365,29 GW			4363		4365,40 TH Luft
36,89 1			36,65 „			
08,89 2		09,1 „	09,85 „	431 1)		4317,31 [O]
4291,22 1 u	4291,4 EH					
63,31 2		4263,2 EV	4268,44 N?	426 1)		4267,47 [N]
37,07 1	37,03 GW		37,0 N			
23,55 3 u	23,99 EV	23,2 EH	23,38 „	422	422 1)	4228,34 [N]; 4222,5 [N]?
4193,51 1	4193,60 GW		92,85 O			4193,77 TH Luft
89,96 1			90,05 „			
86,15 3		4186,15 „	85,71 „	418 1)		
79,67 1	79,65 EH		4179,75 N			
53,52 1			53,60 O	415 1)		4156,88 [O]
49,20 1		4149,39 Schi				
40,23 1	40,3 „					
34,76 1		34,8 EH	33,85 N	413 1)		4133,07 [O]
19,46 2			19,45 O	411 1)		4114,15 [O]; 4112,32 [O]; 4111,08 [O]
15,12 1		15,11 Schi	16,65 N?			
05,15 1	05,06 GW		03,13 O			
4085,32 1			4085 38 „			

Tabelle 4. (Fortsetzung.)

Eigene Messung	Frühere Messungen			Goldstein		Anmerkungen
	Br	K	Luft	Br	K	
I	II	III	IV	V	VI	VII
4042,93 I		4042,8 EH				
14,46 I			4014,28 O			
01,43 I	4001,58 GW	01,35 "				
3995,26 I			3995,257 N			
86,56 I	3986,6 EH					
81,81 4u						3981,40 TH Luft
73,44 2		3972,75 "	73,49 O			
55,89 1u	55,50 EV	55,4 "	56,09 N			
51,53 1u	51,3 EH					3951,45 TH Luft
40,58 1u	40 "		40,48 "			
30,32 I	29,72 EV					
25,32 2u	25,0 EH					
15,36 1u	15,3 "					
12,20 I			12,29 O			
03,94 I	04,1 "					
3897,88 2	3897,88 GW	3898,0 EH				
91,44 I	91,78 "					
82,50 I			3882,55 O			
71,87 I	71,39 "		71,50 "			
63,84 1u			63,75 "			
57,67 I	57,37 "		57,35 NO			
20,41 I						
3783,37 I		3783,34 Schi				
12,97 I		13,1 EH	3712,95 O			
3693,69 I	3693,65 EH					
81,64 I		3681,17 Schi				
18,53 I		18,50 EH				
00,85 I	00,80 "					
3562,51 3	3562,50 "					3562,51 EH Luft
51,16 I	51,15 "					
40,24 3	40,30 "					
31,04 I		3531,0 "				
28,82 I	29,0 "					
17,39 2	17,50 "					
06,46 2	06,60 "					
3447,16 I		3447,52 Schi				
17,23 2u	3417,75 EII					
14,18 I	14,55 "					
02,30 I	02,70 "	3403,8 EV				
3396,85 I	3397,20 "					
63,09 I		3363,39 Schi				
49,48 I	49,95 "		3349,60 ?			
32,73 I	33 20 "					
20,51 I	21,17 "		3320,93 O			

war während der Entladung rosaviolett, wobei wie immer das Glas fluoreszierte; die Kapillare war blauviolett gefärbt. In letzterer bildete sich ein blauer Niederschlag. Dann wurde eine Stelle der Kapillare sehr hell schneeweiß. Während der Aufnahme behielt

die **Kapillare** ihre weißliche Farbe bei, im weiten Teile der Röhre **leuchtete** die Entladung bläulichweiß. Exponiert wurde 1,5 Stunden. Die **Spaltweite** war 0,08 mm. Das Salz hatte sich nach der Entladung zum Teil in der Röhre zerstreut; es bildete im weiteren **Rohrteile** Flecken an der Glaswand. Wie stets zeigte die Kapillare bei **Entladungsdurchgang** ohne Kondensator die Stickstoffbanden. **Trotzdem** bei diesen Aufnahmen außergewöhnlich viele Luftlinien schon durch Vergleich mit den Luftaufnahmen ausgemerzt waren, **enthält** die Spalte I der folgenden Tabelle 5, bis auf einzelne **Linien** nur Luftlinien. Goldstein bringt keine Zahlen (Tabelle 5) für **Fluor**.

**42. Kaliumjodid.** Bei Entladung ohne Kondensator zeigte das **Salz** eine grünliche Färbung wie auch der Entladungsfaden; dann **färbte** es sich blau, der Entladungsfaden wurde hellweiß, **jedoch** nach kurzer Zeit verschwand er, trotzdem von Anfang an die **Röhre** schief stand. Schaltete man die Kapazität ein, so **leuchtete** das Salz und die Kapillare andauernd sehr hell weiß; bei dieser Farbe wurde das Salz photographiert. Aufnahmen ohne Kondensator zeigten wieder die Stickstoffbanden. Die Expositionszeit betrug 20 Minuten; die Spaltbreite 0,07 mm. Goldstein **macht** keine Angaben für Jod. Es bedeutet in Spalte II der **Tabelle 6 K** = Koen.

**43. Natriumchlorid.** Die Kapillare war während der **Kondensatorentladung** erst rötlich, dann stellenweise getrennt rot und blau, **hierauf** grünlichblau. Es bildete sich sodann ein gräulicher Niederschlag, der bald tiefblau wurde und fast die ganze Kapillare **bedeckte**. Bald ging das grünlichblaue Licht in Weiß über und war am **hellsten** dort, wo sich der Niederschlag gebildet hatte; der **weitere** Rohrteil leuchtete gelblich. Es wurde 0,75 Stunden **exponiert**. Die Spaltbreite war etwa 0,07 mm. Die Zahlen **Goldsteins** in Tabelle 7 für Natrium, die alle angegeben sind, bedeuten **Paare**, die er bei Entladung ohne Kondensator erhalten hat. Außer diesen **hat** Goldstein alle andern von Kayser und Runge **beobachteten** Bogenlinien sowie die D-Linien gefunden. In Spalte III **bedeuten** **Wo Ga** = Wood und Galt, **Z** = Zickendraht.

**44. Natriumbromid.** Die Farbe der Kapillare war während der **Aufnahme** wieder weiß. Bei einer Entladung ohne Kapazität **hatte** die Kapillare eine schwach goldgelbe Färbung; war die **Funkenstrecke** geschlossen und der Kondensator eingeschaltet, so

Tabelle 5. KF<sub>2</sub>.

Eigene Messung	Frühere Messungen			Goldstein	Anmerkungen
	Fl	K	Luft	K	
I	II	III	IV	V	VI
5610,84 2					
5543,52 1		5543,35 KR	5543,54 N		
35,40 2			35,46 "		
30,27 1			30,22 "		
5495,77 2			5495,89 "		
5045,30 1					5045,27 Schw Luft
4994,56 1					4994,5 N Luft
4788,14 2			4788,11 "		
79,58 2			79,88 "		
05,31 1			05,30 "		
4698,96 1			99,29 O		
76,05 1			76,32 "		
61,46 1			61,73 "		
4507,77 1			4507,76 "	451 1)	4518,17 [O]; 4514,87 [O]; 4511,14 [O]
4366,99 1			4367,08 "		
4085,30 1			4085,38 "		
3982,93 1			3982,94 "		
73,57 2			73,49 "		
56,16 2			56,16 N		
54,64 1			54,59 O		
45,24 1			45,30 "		
40,30 1 u			40,48 N		
19,27 3			19,28 "		
12,44 1			12,29 O		
05,88 1					3906,00 TH Luft
3882,61 1			3882,55 "		
52,02 1	3851,8 L		51,38 "		
50,24 1	50,2 "		50,72 N		
47,33 1	47,3 "				
39,50 1 u					3839,3 HA Luft
30,98 1 u			30,84 "		
3749,80 1			3749,69 O		
27,55 1		3727,5 EV	27,49 "		
3576,48 1			3577,01 ?		

Tabelle 6. KJ.

Eigene Messung	Frühere Messungen		Goldstein	Früh.Messungen
	J	Luft	K	K
I	II	IV	V	III
4317,24 1	4317,25 K	4317,31 O	431 1)	4309,1 EH
3973,63 1	3972,99 "	3973,49 "		
56,30 1		56,09 N		
19,49 1		19,28 "		

Tabelle 7. NaCl.

Eigene Messung	Frühere Messungen			Gold- stein	Anmerkungen
	Cl	Na	Luft		
I	II	III	IV	V	VI
		6161,2 EV		616	II N I 4 betr. Spalte III
		54,6 "			II N II 4 "
		5688,3 "		569	I N I 4 "
		82,9 "			I N II 4 "
		75,9 "	5679,57 N	567	IV N II 4 "
		70,4 "	76,12 "		IV N I 4 "
5456,98 I u	5456,39 EV				
44,09 I u	43,7 EH				
23,59 2	23,65 "				
5391,66 I	5392,25 "				
5221,19 I u	5221,48 EV	5221,0 WoGa			
17,79 2 u	18,0 EH				
		5153,7 EV		515	II N I 5 "
		49,2 "			II N II 5 "
5077,93 I	5078,25 "				5077 Gr [Cl]
		4983,5 "		498	I N I 5
		79,3 "			I N II 5
4904,7 I	4904,85 "				
4896,66 I	4896,80 "				
19,33 2	19,52 "				
09,92 3	10,10 "		4810,26 N		
4794,29 5	4794,65 "		4793,98 "		
81,07 I	81,40 "		81,42 "		
68,47 I	68,80 "				
		4752,2 "	4751,54 O	475	II N I 6
		48,4 "			II N II 6
		4669,4 "	4678,09 N	467	I N I 6; 4676,32 [O];
					4675,02 [N];
					4673,84 [O]
		65,2 "			I N II 6
4649,15 I	4649,1 EV	48,9 Z	49,18 O		
30,62 I		29,5 "	30,69 N		
		4546,0 EV	4546,58 "	454	II N I 7
		42,8 "	44,98 "		II N II 7
		4500,0 "	4507,76 "	450	I N I 7
		4494,3 "			I N II 7
4446,99 I			4447,22 "		
4343,85 2 u	4343,82 "	4343,4 Z	4343,64 "		
4132,49 2	4132,68 "	4132,1 "	4133,07 O		
4097,15 I			4097,41 N		
75,89 I			76,13 O		
3995,07 I		3995,2 "	3995,26 N		
91,64 I	3991,70 EH	3992,0 "			
3862,09 2 u	3861,6 "		3861,83 "		
52,21 2 u	51,8 "				
46,56 I u	46,2 "				
34,39 I u	34,1 "				
18,69 I u	18,58 EV				
3612,95 I	3612,92 EH				
02,23 I	02,2 "				



Tabelle 8. NaBr.

Eigene Messung	Frühere Messungen			Goldstein		Anmerkungen
	Br	Na	Luft	Br	Na	
I	II	III	IV	V	VI	VII
5238,29 1u	5238,4 EH					
5182,44 1u	5182,45 „			5182		
4930,80 1u	4930,72 GW		4935,09 N	943		
28,94 1u	28,86 „					
4816,88 5	4816,90 EV			482		
4785,64 10	4785,64 „			4785		
76,49 1u	76,5 EH					
67,28 2u	67,28 EV					
42,87 2u	42,87 „					
19,92 3u	19,93 GW		4718,46 „	472		4726,85 [N]
05,00 10u	05,00 EV					
4683,57 1u			4678,09 „	468		4682,40 TH Luft
78,87 8u	4678,87 GW					
72,83 1	72,75 EV					
		4669,4 EV	76,32 O		467	4675,02 [N]; 4673,84 [O]; I N I 6 I N II 6
		65,2 „				
22,89 2v	22,94 GW					
4542,82 1u	4542,67 EV	4546,0 „	4546,58 N		454	II N I 7 II N II 7
		42,8 „	44,98 „			4365,40 TH Luft
4363,56 4u	4365,31 „			4363		
4290,70 1u	4291,4 EH					
36,46 1	36,99 EV	4236 WoGa	4237,0 „			
26,68 1		26,7 Z				
24,23 1	24,03 GW	24,9 „	23,38 „	422		4222,5 [N]
4180,04 1	4179,80 „	4180,2 „	4179,75 „			I N I
4076,12 1	4075,70 „		4076,13 O			
3977,12 1u						
25,18	3925,0 EH	3925,0 „				

leuchtete die Kapillare schwach bläulichweiß. Die Expositionszeit betrug 15 Minuten.

45. Natriumjodid. Das Salz tanzte während der Entladung in der Röhre. Bei der Aufnahme, die 18 Minuten dauerte, war die Kapillare wieder sehr hell weiß. Ging eine Entladung ohne Kondensator durch die Röhre, so zeigte die Kapillare ein gelbes Aussehen. Nach dem Entladungsdurchgange hatte die Röhre einen schmutzig-weißen Beschlag. Goldstein führt keine Angaben für Jod. Es bedeutet in Tabelle 9: Sa = Salet, PHi = Plücker und Hittorf.

46. Natriumfluorid. Die Aufnahmen enthielten nur Luftlinien; es folgt daher keine Tabelle. Das Glas fluoreszierte wie stets beim Entladungsdurchgange, in der Salzregion der Kapillare

Tabelle 9. NaJ.

Eigene Messung		Frühere Messungen			
		J		Na	Luft
I		II	III	IV	
5632,55	1	5632	PHi		
5501,47	1	5501	Sa		
5468,25	2	5468	PHi		
5347,24	1				
40,08	1	5339			
5160,44	1				5160,15 O
4803,83	1	4803	Sa		4803,74
4788,66	1				4788,11 N
4119,49	1			4119,9 Z	4119,45 O
4097,44	1				4097,41 N
3973,71	1				3973,49 O
68,82	2			3968,7	68,63
56,42	1			56,3	56,09 N
40,38	1	3940,22	K		40,48
34,02	3			34,5	34,59
31,54	1	31,25	"	32,0	"
19,56	1				19,28

Tabelle 10. LiBr.

Eigene Messung		Frühere Messungen		Goldstein	
		Br	Luft	Br	
I		II	III	IV	
4649,04	1		4649,18	O	
43,04	1	4642,35	EV	43,25	N
41,71	1	41,36	GW	41,95	O
30,44	3	29,66	EV	30,69	N
20,32	1				
13,62	1	14,86	"	14,01	"
07,11	1			07,27	"
01,40	1	01,55	GW	01,62	"
4457,15	2				
17,09	1		4417,16	O	
14,99	1		15,14	"	
4349,44	1		4349,55	"	
47,84	1		47,71	"	
45,58	1		45,08	?	
19,63	1		19,85	O	
17,10	1		17,31	"	
4241,66	1u		4241,95	N	
4119,28	1	4118,81	"	4119,45	O
4075,96	1	4075,70	"	4076,13	"
72,23	1	72,30	"	72,43	"
69,91	1		69,99	"	
41,23	1u		41,43	N	
3995,16	3		3995,26	"	
56,05	1	3955,50	EV	56,09	"
19,13	1	19,68	GW	19,28	"
3576,66	1		3577,01	?	
3437,55	1		3434,34	N	

bildete sich ein gelber Niederschlag, der braun-rot-violett wurde; der salzfreie Teil der Kapillare war weiß, sowie die weiteren Rohrteile violett.

Lithiumchlorid. Trotzdem 2 Stunden exponiert wurde, zeigten die Aufnahmen außer Luftlinien keine Lithium- oder Chlorlinien, daher folgt keine Tabelle.

47. Lithiumbromid. Die Kapillare hatte während der Kondensatorentladung wieder ein weißes Aussehen. Die Expositionszeit betrug 20 Minuten. Goldstein gibt keine Lithiumlinien an.

48. Lithiumjodid. Die Kapillare war während der Aufnahme von 20 Minuten weißlich, im weiteren Rohrteile zeigte sich stellenweise ein rötlicher Niederschlag. Goldstein hat keine Angaben für Jod und Lithium.

Tabelle 11. LiJ.

Eigene Messung		Frühere Messungen	
		J	
I		II	
5625,96	1	5626,00	EH
5497,12	1	97,2	"
64,82	2	64,80	"
36,05	1	36,2	"
05,70	1	05,8	"
5345,26	1	5345,25	"
38,44	1	38,31	K
5161,61	1	5161,5	Gr

Tabelle 12.  $\text{CaCl}_2$ .

Eigene Messung		Frühere Messungen			
		Cl	Ca	Luft	
I		II	III	IV	
4803,37	2	4780,1 05		4803,74	N
4788,30	1			4788,11	"
80,08	1			79,88	"
05,53	1			05,48	O
4699,26	1			4699,29	"
4119,40	1 u		3933,80	4119,45	"
4041,85	1 u			4041,43	N
3995,19	3			3995,26	"
33,72	1			33,58	?
19,34	1			19,28	N

49. Calciumchlorid. Während der Aufnahme hatte die Kapillare wieder ein weißes Aussehen. Exponiert wurde 16 Minuten. Goldstein gibt für Calcium keine Linien an.

50. Silberchlorid. Bei Entladung leuchtete die Kapillare grünlich. Die Expositionszeit betrug 1 Stunde. Für Silber gibt Goldstein keine Zahlen an.

Tabelle 13.  $\text{AgCl}_2$ .

Eigene Messung		Frühere Messungen			
		Cl		Ag	Luft
I		II		III	IV
5457,43	1	5457,28	EV		
56,79	1	56,39	"		
44,60	1	44,41	"		
43,93	1	43,7	EH		
24,15	2			5424	Ka
5392,53	1	5392,30	EV		
5221,35	1	5221,48	"		
17,90	1	18,0	EH		
5078,22	1	5078,25	"		
4917,78	1	4917,87	EV		
04,87	1	04,85	EH		
4896,92	1	4896,91	EV		
19,64	2	19,63	"		
10,24	3	10,19	"		4810,26 N
4794,75	4	4794,67	"		
81,60	1	81,49	"		
4343,81	1	4343,82	"		
07,58	1	07,59	"		
4253,64	1	4253,53	"		
41,47	1	41,44	"		
4132,70	1	4132,68	"		

### Besprechung der Tabellen der Salzspektre.

51. Betrachtet man die Tabellen der Salzspektren, so ergibt sich folgendes. Die Spektre, die ich bei einer Versuchsanordnung erhielt, die den Goldsteinschen Versuchen so weit wie möglich nachgebildet war, setzen sich zusammen aus Luft-, Metall- und Metalloidlinien, und zwar erhielt ich sie bei Entladungen mit Kondensator. Ohne Kapazität traten stets die Stickstoffbanden auf. Goldstein dagegen findet bei nicht kondensierter Entladung Metalllinien, bei Kondensatorentladung Metall- und Metalloidlinien. Die

Metalllinien, die meine Aufnahmen zeigen, sind vielfach schwächer ausgebildet als bei Goldstein. Wenn ich auch bei meinen Versuchen den roten Teil des Spektrums außer acht gelassen habe, so erlauben die Aufnahmen dennoch ein einigermaßen sicheres Urteil abzugeben. Trotzdem die Entladungsdichte, die bei den Versuchen nach Goldstein der springende Punkt ist, durch Wahl einer engeren Kapillaren, durch eine größere Kapazität als die Goldsteinsche und durch Entladungen eines Induktoriums, das bei etwa 10 Ampere mittlerer, primärer Stromstärke an Stärke der Entladung wohl nicht hinter dem Goldsteinschen zurückstand, nur noch gesteigert werden mußte, trotzdem stets auf eine gute Resonanz des Schwingungskreises geachtet wurde, stimmen die erhaltenen Spektra mit den bekannten Funkenspektren überein, und alle Tabellen zeigen weder für die Metalle noch für die Haloide ein neues Spektrum wie das „Grundspektrum“. Vergleicht man die wenigen Angaben Goldsteins mit den Funkenlinien anderer Beobachter, so gilt ein Ähnliches. Leicht läßt sich ihre weitaus größte Mehrzahl mit bekannten Linien identifizieren, sei es nun daß die Linien dem Metall und Metalloid oder der Luft angehören. Letzterer Fall muß auch in Betracht gezogen werden, da der Luftdruck in den Goldsteinschen Röhren immerhin erheblich ist. Es liegt daher der Schluß nahe, daß die Linien des Grundspektrums Linien des Funkenspektrums sind, und zwar gilt dies für beide Salzkomponenten. Mit Rücksicht auf die Chlorcalciumaufnahmen ist es vielleicht erlaubt, diesen Schluß von den Alkalisalzen auch auf die Salze der Erdalkalien auszudehnen. Auf jeden Fall ist es mir trotz der nach den Angaben Goldsteins günstigsten Versuchsbedingungen nicht möglich gewesen, einen photographischen Nachweis eines neuen Grundspektrums zu erbringen.

### Ergebnisse.

#### 52. Untersucht wurden:

1. Das Spektrum des Luftfunkens, das Spektrum der Luft in Geißlerröhre und das elementare Sauerstoff- und Stickstoffspektrum in Geißlerröhren,
2. Spektra der Haloidverbindungen hauptsächlich von Alkalien in Geißlerröhren.

Aus 1 ergab sich, daß der in Sauerstoff, Stickstoff oder in **Luft** überschlagende Funke ein ähnliches Spektrum liefert, wie **die** mit Luft, Sauerstoff und Stickstoff gefüllten Geißleröhren. Es **ist** daher berechtigt, für die so erhaltenen Spektren gemeinsam den **Namen** Funkenspektrum zu gebrauchen. Sodann zeigte häufig die **Luft**röhre eine Verstärkung der Intensität der Linien des Luft-funkens.

Aus 2 ergab sich folgendes: Für die Alkalien sowie die Haloide war es nicht möglich, ein dem Serienspektrum gegenüberstehendes Grundspektrum nachzuweisen. Vielmehr sind die meisten Linien, die Goldstein als Linien des Grundspektrums bezeichnet, keine neuen Linien, sondern bekannte Linien des Funkenspektrums.

Die bei Ausführung dieser Arbeit benutzten Apparate waren zum Teil aus Mitteln beschafft, die von der Jagor-Stiftung bewilligt worden sind. Es sei dafür auch an dieser Stelle gedankt.

### Benutzte Literatur.

- 1) E. Goldstein, Über zweifache Linienspektren chemischer Elemente. Ber. d. deutsch. physik. Ges. **9**, 321—332 1907.; Über Erzeugung von Linienspektren. Ann. (4) **27**, 773—796. 1908. Über die Darstellung der Grundspektren von Kalium, Rubidium, Caesium. Ber. d. deutsch. physik. Ges. **12**, 426—443. 1910.
- 2) A. Wüllner, Darstellung eines künstlichen Spektrums mit einer Fraunhofer-schen Linie. Pogg. Ann. **135**, 174. 1868.
- 3) K. Ångström, Über die Spektren der einfachen Gase. Pogg. Ann. **144**, 300. 1871.
- 4) A. Wüllner, Über die Spektren des Wasserstoffs und Acetylens. Wiedem. Ann. **14**, 355. 1881.
- 5) K. Ångström, C. R. **73**, 1871.
- 6) B. Hasselberg, Bemerkung zu Herrn Wüllners Aufsatz: Über die Spektren des Wasserstoffs und Acetylens. Wiedem. Ann. **15**, 45. 1882.
- 7) A. Schott, Wiedem. Ann. **59**, 768. 1896.
- 8) L. A. Parsons, The spectrum of hydrogen. Johns Hopkins Univ. Circ. **20**, 85. 1901.
- 9) J. Trowbridge. On the gaseous constitution of the H and K lines etc. Phil. Mag. (6) **5**, 524. 1903; Gaseous conduction at high temperatures. St. Louis Zeitschr. f. wiss. Phot. **12**.

Congress Papers, Section A 1904; Spectra of gases at high temperature. Sill. Journ. (4) 18. 420. 1904.

10) B. Janicki, Feinere Zerlegung des Spektrums von Quecksilber, Cadmium, Natrium, Zink, Thallium und Wasserstoff. Diss. Halle 1905; Ann. d. Phys. (4) 19. 36. 1906.

11) A. de Gramont, Analyse spectrale directe des minéraux. Paris 1895; Spectres de dissociation des sels fondus. Métaux alcalins: sodium, potassium, lithium. C. R. 122. 1411. 1896; Spectres de dissociation des sels fondus. Metalloides: Chlore, Brome, Jode. Bull. soc. chim. et phys. (3) 17. 778. 1897.

12) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. V u. VI. 1910 u. 1912.

13) H. Finger, Ein Beitrag zur Kenntnis des Einflusses des Mediums auf die Linien im Funkenspektrum. Diss. Münster 1909. Zeitschr. f. wiss. Phot. 7. 329—356, 369—392. 1909.

14) F. Papenfus, Die Brauchbarkeit der Koinzidenzmethode zur Messung von Wellenlängen. Diss. Münster 1911; Zeitschr. f. wiss. Phot. 9. 332—346, 349—360. 1912.

15) H. Kayser, Normalen aus dem Bogenspektrum des Eisens im internationalen System. Zeitschr. f. wiss. Phot. 9. 173—185. 1910.

16) F. Exner und E. Haschek, Wellenlängentabellen für spektralanalytische Untersuchungen auf Grund der ultravioletten Bogenspektren der Elemente. Leipzig, Wien 1904.

17) F. Kasper, Messungen am Silberspektrum. Zeitschr. f. wiss. Phot. 10. 53. 1911.

18) F. Wagner, Das ultraviolette Funkenspektrum der Luft. Zeitschr. f. wiss. Phot. 10. 69. 1911.

19) F. u. E. Exner und Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Drucke. Leipzig, Wien 1912.

20) J. M. Eder und E. Valenta, Atlas typischer Spektren. Wien 1911.

## Das Bogenspektrum des Eisens.

Von

Dr. Keivin Burns.

(Übersetzt von H. Kayser.)

Die vorliegende Messung der Wellenlängen der Bogenlinien im Eisenspektrum wurde auf den Rat von Prof. Kayser unternommen, welcher die Hilfsmittel des Bonner physikalischen Institutes dem Verfasser freundlich zur Verfügung stellte. Ich danke gern für die große Hilfe, welche sein Rat und sein Interesse für die Arbeit mir bei ihrer Ausführung geleistet haben. Auch die Freundlichkeit anderer Mitglieder des Institutes, unter welchen ich besonders Prof. Eversheim nennen möchte, ist mir von Nutzen gewesen.

Der Zweck der Arbeit war, alle Linien des Eisenbogenspektrums, welche sich leicht photographieren lassen, mit möglichster Genauigkeit zu messen. Die stärkeren Linien sollten auf vier verschiedenen Aufnahmen gemessen werden, die schwächeren auf nur zweien. Da sich zeigte, daß für die Strecke 5400—5800 Å. die bisher erhaltenen Normalen zweiter Ordnung nicht recht genügen, soll die Veröffentlichung aller Wellenlängen, die größer als 5434 Å. sind, verschoben werden, bis bessere Normalen zugänglich sind. Keine Messungen wurden ausgeführt unterhalb 2373, da hier noch keine Normalen vorliegen. Aus Mangel an Zeit wurde das sehr interessante Stück des Spektrums von 2373—2562 Å. nur auf einer Platte gemessen; die sehr schwachen Linien unterhalb 3206 Å. sind gar nicht gemessen, und in dem Stück 3175—3206 Å. sind auch die stärkeren Linien nicht genügend gemessen.

Der zur Photographie des Spektrums benutzte Apparat war ein Rowlandsches Konkavgitter, das nach der Abneyschen Methode aufgestellt war, d. h. der Spalt ist der einzige bewegliche Teil des Spektrographen. Das Gitter hat eine Brennweite von 635 cm und enthält 787 Linien pro Millimeter, im ganzen 110000 Linien. Die Definition des Gitters ist vollkommen; trotz der Benutzung grobkörniger Platten und trotzdem die Eisenlinien nicht besonders scharf sind, haben sich mehrere Doppellinien gefunden, deren Abstand nicht größer ist als  $\frac{\lambda}{n \cdot 110000}$ , das theoretische Trennungsvermögen. Bei zahlreichen Paaren mit dem doppelt so großen Abstand sind die Einzellinien deutlich durch einen hellen Zwischenraum getrennt. Es würde interessant sein, die Leistungsfähigkeit



dieses Instrumentes mit feinkörnigen Platten und einer Lichtquelle zu prüfen, welche sehr scharfe Linien gibt. — Die stärksten Geister liegen in der zweiten Ordnung im Abstand  $\frac{\lambda}{2000}$  zu beiden Seiten der zugehörigen Linie. Ihre Intensität beträgt etwa 2% von der der Hauptlinie. Sehr starke Linien und solche auf überexponierten Platten zeigen auch Geister im doppelten, dreifachen, sogar im vierfachen Abstand; sie bleiben nicht auf ihrer ganzen Länge parallel der Hauptlinie. Das Auftreten dieser Geister begrenzt die Möglichkeit, sehr schwache Linien leicht zu erhalten, und wahrscheinlich werden trotz aller Sorgfalt einige falsche Linien in den Tabellen vorkommen, ebenso wahrscheinlich einige richtige Linien fehlen, weil sie mit Geistern zusammenfallen, oder für Geister gehalten wurden. Das Mittel der ersten Geister gibt die Wellenlänge der Hauptlinie. Dies wurde bei der Reduktion der Messungen an überexponierten Platten benutzt. Aber in einem Spektrum, wie dem des Eisens, wo zahllose schwache Linien vorkommen, liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, daß die Geister mit schwachen Linien zusammenfallen, und daher wurden die aus Geistern gewonnenen Wellenlängen bei der endgültigen Reduktion der Zahlen nicht benutzt.

Die folgenden Platten wurden zwischen den angegebenen Grenzen ausgemessen:

Tabelle 1.  
Verzeichnis der Platten.

$\lambda$	Exposition	Stromstärke	$\lambda$	Exposition	Stromstärke
2373—2628	45 m	6,0 Amp.	4143—4531	1 m	7,5 Amp.
2562—2941	6 m	5,0	4147—4592	2,5 m	7,5
2562—2941	45 m	5,5	4133—4602	8 m	7,5
2778—3175	4 m	6,0	4395—4605	90 m	7,5
2778—3175	10 m	6,0	4367—4602	5 m	7,5
2984—3399	4 m	6,0	4367—4823	15 m	7,5
2984—3399	18 m	6,0	4371—4823	60 m	7,5
3370—3682	3 m	6,0	4707—4859	120 m	7,5
3213—3679	19 m	6,0	4602—5068	45 m	7,5
3206—3486	100 m	6,0	4600—5074	120 m	7,5
3603—3902	30 s	6,0	4859—5313	10 m	7,5
3475—3930	3 m	6,5	4871—5313	120 m	7,5
3458—3928	20 m	6,5	5001—5434	10 m	7,0
3677—4045	10 s	6,5	4966—5404	30 m	7,0
3676—4147	30 s	6,5	4966—5304	90 m	7,0
3676—4149	8 m	6,5	5302—5434	10 m	7,0
3676—4154	16 m	6,5	5302—5405	45 m	7,0
3922—4383	2 m	6,5	5302—5434	120 m	7,0
3922—4383	9 m	6,5	5235—5400	120 m	7,5
3935—4390	40 m	6,5			

Die erste und letzte Platte sind in dritter Ordnung aufgenommen, die übrigen in der zweiten Ordnung. Der Maßstab in letzterer ist  $1 \text{ \AA} = 1 \text{ mm}$ . Wellenlängen kürzer als  $3700 \text{ \AA}$  wurden ohne Schutz gegen die Anwesenheit höherer Ordnungen photographiert. Für Wellenlängen über  $3700 \text{ \AA}$  wurde eine Glaslinse benutzt. Für die Strecken  $4100-4600 \text{ \AA}$  bis  $4800-5300 \text{ \AA}$  wurde eine mäßig starke Lösung von Chininsulfat eingeschaltet, für das Stück  $4900-5400 \text{ \AA}$  wurde eine schwache Lösung von Kaliumbichromat benutzt, und die Linien dritter Ordnung sind auf diesen Platten stark vorhanden. Die folgenden Strecken wurden durch eine starke Lösung von Kaliumbichromat offenbar vollständig geschützt. Die benutzte Spaltweite betrug etwa  $0,015 \text{ mm}$ , außer im Grün, wo der Spalt bis auf  $0,025 \text{ mm}$  geöffnet wurde. Den Strom entnahm ich einer Akkumulatorenbatterie mit  $90 \text{ Volt}$  Spannung. Ich benutzte gewöhnliches Eisen, um die Normalen des Mn zu erhalten; die Eisenstäbe hatten  $8 \text{ mm}$  Durchmesser, der Bogen war etwa  $1 \text{ cm}$  lang. Ich ließ das Licht vom ganzen Bogen auf den Spalt fallen, nur das Licht von den glühenden Elektroden wurde sorgsam abgeblendet. Außer im äußersten Ultraviolett mischt dann der Astigmatismus des Gitters das Licht von den verschiedenen Teilen des Bogens im Spektrum zusammen. Ich verwandte Platten von Schleußner, solche mit gelber Marke und orthochromatische. Die Definition der Spektrogramme ist fast in allen Fällen genügend; sie könnte natürlich durch Anwendung feinkörniger Platten und schwächerer Ströme noch verbessert werden.

Die Messungen. Zur Messung der stärkeren Linien allein würde es sich wahrscheinlich lohnen, feinkörnige Platten und schwachen Strom zu verwenden. Ferner würde man auch eine Teilmaschine benutzen müssen, deren Schraube wenigstens  $25 \text{ cm}$  lang ist. Dann könnte man die Normalen unter sich ausgleichen; aber das wurde in der vorliegenden Arbeit nicht angestrebt. Wahrscheinlich würde es auch lohnender sein, mehr Interferenzmessungen zu machen, als die Normalen mit Hilfe von Platten, die mit dem Konkavgitter gewonnen sind, auszugleichen. Vielleicht wird eine solche Bestimmung noch getroffen werden, daß es vorzuziehen ist, mehr Normalen zweiter Ordnung mit Interferenzmethode zu messen, als Normalen dritter Ordnung mit anderen Apparaten. Die Platten, welche zur Bestimmung der Normalen zweiter Ordnung hergestellt worden sind, lassen noch Normalen in viel geringerem Abstand bestimmen, wenigstens in einem großen Teile des Spektrums. Die

Arbeit, weitere Linien auf diesen Platten zu messen, ist kaum größer, als die, Platten mit dem Gitter aufzunehmen und zu messen. Die von mir benutzte Teilmaschine besitzt eine Schraube, welche auf eine Länge von 13 cm praktisch fehlerfrei ist, so daß es möglich war, 3 bis 5 Normalen zusammen zu messen. Die Platten wurden gemessen mit Rot rechts und mit Rot links, wodurch die persönliche Differenz der Einstellung auf scharfe und auf unscharfe Linien wahrscheinlich beseitigt wird. Bei mir belief sich die Differenz der Einstellung für beide Linienarten bis auf 0,025 Å.

Die Normalen. Als Normalen zweiter Ordnung zur Berechnung der Messungen dienten die vom Internationalen Komitee veröffentlichten Zahlen<sup>1)</sup> von Eisenlinien, soweit sie reichen. Für die Strecke 2373—3323 Å. benutzte ich die Werte von Buisson und Fabry<sup>2)</sup>; für 3323—4282 Å. die Mittel der Werte von Buisson und Fabry und von Eversheim<sup>3)</sup>. Für die Strecke, auf welche sich die Liste des Internationalen Komitees bezieht, wurden noch einige Linien anderer Elemente aus den angegebenen Veröffentlichungen hinzugenommen, welche in die internationale Liste nicht aufgenommen sind. Von den Linien der genannten Tabellen sind einige für meinen Zweck nicht recht geeignet, da sie Begleiter haben, die bei längeren Expositionen störend werden: 2373, 2588, 2984. Folgende Normalen verbreitern sich auch mit mäßigem Strom zu stark: 2987, 3075, 3125, 3225, 3271, 5324. Überhaupt sind die Normalen zum großen Teil zu starke Linien; für die gewöhnliche Benutzung müssen es freilich starke Linien sein, aber es ist unmöglich, die starken Linien direkt mit schwachen im Eisenspektrum selbst zu vergleichen, da erstere schon viel zu breit geworden sind bei Expositionszeiten, bei welchen letztere erst sichtbar werden. Die Untersuchung von Eagle<sup>4)</sup> zeigt, daß man nicht etwa die Normalen in der unteren Hälfte der Platte, die Linien in der oberen messen darf; sondern das Licht, welches die Normale an der gemessenen Stelle bildet, muß von derselben Stelle des Spaltes herkommen, wie das Licht, welches die Linien an der gemessenen Stelle erzeugt. Die einzige leicht ersichtliche Ausnahme von dieser Regel ist bei einer längeren Messungsreihe praktisch so schwer zu erfüllen, daß sie nicht in Betracht kommt. Daher ist es klar, daß keine Art der Abblendung, durch welche starke und schwache Linien vergleichbar gemacht werden könnten, einwandfrei ist. Am besten wäre es, schwache Normalen zu bestimmen; da sie aber außer für die Messung des Eisens selbst wenig Wert hätten, wird man das schwerlich unternehmen.

Wenn ein Konkavgitter fehlerlos justiert ist, so daß es ein sogenanntes normales Spektrum erzeugt, so ist die Winkelabweichung von Normalität unabhängig von der Ordnung und Wellenlänge. Daher läßt sich eine Korrekturstabelle aufstellen, und auf jede beliebige Platte anwenden, welche die Messungen vor der Umrechnung in Wellenlängen auf das normale Spektrum reduziert. Unglücklicherweise ist diese theoretisch mögliche Justierung praktisch nicht für längere Zeit herstellbar. In Wahrheit stimmte bei einigen meiner Platten die Dispersion mit der theoretischen sehr genau überein, bei anderen wich sie im Sinne der Theorie von der normalen ab, aber schwächer oder stärker. Einige Platten gaben in ihrer ganzen Länge (50 cm oder 500 Å.) normales Spektrum, während wieder andere entgegengesetzt, als die Theorie angiebt, davon abwichen. Durchschnittlich sind die Platten in ihrer ganzen Länge mehr normal, als die Theorie erwarten läßt. Bei meiner Untersuchung war es nicht möglich, die Platte mit Sicherheit so zu legen, daß die Linie, an welcher entlang gemessen wurde, genau parallel zur Erstreckungsrichtung des Spektrums war; ebensowenig konnten aufeinanderfolgende Stücke<sup>5)</sup> einander genau parallel gelegt werden. Da nur wenige Normalen in einem Stück gemessen werden konnten, und da die Dispersion der einzelnen Platten etwas verschieden ist, so wurden die Messungen für die einzelnen Stücke reduziert. Diese Stücke schwanken in ihrer Länge zwischen 50 und 130 Å.

Art der Reduktion. Alle Messungen wurden auf Wellenlängen umgerechnet mit Hilfe von zwei Normalen in jedem Stück. Dann wurde eine Platte von mittlerer Intensität ausgewählt und alle übrigen, kürzer und länger exponierten, auf den Maßstab der gewählten Platte reduziert. Dabei wurden alle guten Linien, welche der gewählten und der zu reduzierenden Platte gemeinsam waren, benutzt. Die Differenzen der Wellenlängen wurden als Ordinaten, die Wellenlängen selbst als Abszissen aufgetragen, dann eine glatte Kurve, meist eine gerade Linie, durch die Punkte gezogen. Mit Hilfe solcher Kurven wurden alle Platten für einen Teil des Spektrums, meist 100 Å. lang, auf den gleichen Maßstab reduziert, dann die Mittel der Wellenlängen für alle Linien berechnet. Die so erhaltenen Mittelwerte der Normalen wurden dann verwandt, um die Platten auf Å. zu reduzieren, wobei das gleiche Verfahren, wie eben beschrieben, wieder angewandt wurde; nur in zwei Fällen ergab sich dabei als Kurve keine gerade Linie. Da das längste „Stück“ 130 mm, d. h. in zweiter Ordnung 130 Å. betrug, könnte

bei diesem Verfahren ein Fehler von 0,0006 Å. nach der Theorie entstehen. Da sich aber immer eine Platte finden ließ, auf welcher der betreffende Teil des Spektrums nahe der Mitte lag, so ließ sich die Platte, auf welche die übrigen reduziert wurden, immer so wählen, daß der Fehler durch unnormales Spektrum unmerklich wurde.

Etwa 100 Linien habe ich auf sechs oder mehr Platten gemessen, 2 bis 300 auf 5 Platten; es schien, daß man an Genauigkeit nicht gewinnt, wenn man auf mehr als drei Platten mißt. Ich glaube, daß bei Verwendung desselben oder eines ähnlichen Apparates zur Photographie des Eisenspektrums unter gleichen Bedingungen die Wellenlängen aller leidlich scharfen Linien durch drei- oder mehrfache Messung auf 0,002 Å. gesichert werden können. In der Tat stimmen die Messungen von Goos<sup>9)</sup> etwa so genau mit meinen überein für alle Linien, deren Intensität etwa gleich der der Normalen ist. Schwächere und stärkere Linien stimmen nicht so gut, wobei die Abweichungen zum Teil systematisch erscheinen.

Intensitätsgleichung. Darunter verstehe ich irgend eine Veränderung in den Differenzen zweier Messungssätze, welche als Funktion der Linienintensität ausgedrückt werden kann. Sie ist analog der Größengleichung in der Astronomie. Im vorliegenden Fall zeigen die Platten, auf denen die in Goos' Tabelle befindlichen Linien gemessen wurden, keine Intensitätsgleichung. Aber die lang-exponierten Platten verglichen mit den kurz exponierten zeigen eine solche. Ich glaube aber, daß ich die Platten in solcher Weise reduziert habe, daß diese Wirkung eliminiert ist. Es ist aber möglich, daß eine Spur dieser Unsicherheit übrig geblieben ist, auch wenn die Wirkung nicht bemerkbar war. Einige schwache Normalen würden hier sehr nützlich sein. Es ist hervorzuheben, daß die Geister fast im ganzen Spektrum denselben Wert ergeben, wie die Linien. Auch wenn die starken Linien eines Teiles des Spektrums als schwache Linien dritter Ordnung in einem anderen Teile zweiter Ordnung sichtbar sind, so zeigten die Wellenlängen, bestimmt nach der dritten Ordnung, geringe oder gar keine systematische Differenz gegen die Bestimmungen nach der zweiten Ordnung. Diese zwei Umstände zeigen deutlich, daß keine allgemeine Intensitätsgleichung für das ganze Spektrum existiert, wie sie sich ergeben würde, wenn das Gitter immer etwas unsymmetrische Bilder erzeugte. Ich glaube, daß die seltenen Fälle, in denen eine Intensitätsgleichung auftrat, nicht auf schlechter Justierung des Gitters beruhen, auch nicht auf unsymmetrischer Verbreiterung der Linien, oder auf einer Ermüdung

des Auges beim Messen. Ein sehr merkwürdiger Fall von Umkehrung mit unsymmetrischen Rändern findet sich auf der ersten Platte in der Gegend 2900—3400 Å. Diese Platte zeigt etwa 20 Linien, die mit unsymmetrischen Rändern umgekehrt sind, während die übrigen Platten, die unmittelbar danach in derselben Gegend aufgenommen wurden, keine Spur der Erscheinung zeigten, die nur auf dieser einen Platte auftrat. Am wahrscheinlichsten ist, daß sich die Linien während der Exposition, unsymmetrisch zur Mitte der Expositionszeit, verschoben haben, und dadurch die Intensitätsgleichung bedingt haben. Wenn am Ende einer Expositionszeit von einer Stunde das ganze Spektrum plötzlich um 0,02 Å. verschoben und die Exposition noch 10 Minuten weiter fortgesetzt würde, so würden die stärksten Linien auf der Platte um 0,01 Å. verschoben sein, während die schwächsten Linien nicht beeinflußt wären. Jede kleine Verschiebung, welche unsymmetrisch gegen die Mitte der ganzen Expositionszeit stattfindet, wird daher eine solche Gleichung hervorrufen. Bei dem benutzten Apparat würde eine Ausdehnung des Gitters um ein Millionstel stören. Herr Holtz hat experimentell gefunden, daß eine mäßig schnelle Temperaturänderung des Gitters eine meßbare Verschiebung der Linien gibt, wenn die Temperatur sich um  $0,05^{\circ}$  ändert. Da Verschiebungen mit der Intensität nur bei Platten mit langer Exposition vorkommen, so können wir sie zuverlässig unsymmetrischen Temperaturänderungen des Gitters während der Exposition zuschreiben.

Veränderlichkeit der Wellenlänge. Daß bei manchen Linien Unterschiede in der Wellenlänge auftreten, wenn sie mit Instrumenten von verschiedener auflösender Kraft gemessen werden, ist oft bemerkt worden. Wir verdanken Goos<sup>7)</sup> die Besprechung der Veränderung der Wellenlänge, welche bei einigen Linien eintritt, wenn die Bedingungen des Bogens geändert werden. Meine Arbeit zeigt, daß die Messung sehr enger Paare unsicher ist, was schon öfter bemerkt worden ist. Im Ultraviolett ist der Astigmatismus des Gitters so gering, daß man das Spektrum an der positiven Elektrode getrennt von dem der negativen beobachten kann. Bei dem Paar 2883,728; 2883,748 ist die Linie größerer Wellenlänge im negativen Spektrum etwas stärker als die andere, die Trennung beider Linien aber ist vollkommen bei mäßiger Expositionszeit, und beide lassen sich genau messen. Im positiven Spektrum aber ist die violette Komponente viel stärker, die rote ist nur auf stark exponierten Platten sichtbar, und verursacht eine Verschiebung der violetten Komponente nach Rot;

diese rote Linie, die stärkere im negativen Spektrum, erscheint im positiven Spektrum nur als ein Schatten neben der anderen Linie und in einer ganz falschen Lage. Ich habe dies Paar so ausführlich besprochen, weil es ein Beispiel für scheinbare Änderung der Wellenlänge bildet, wenn man vom positiven zum negativen Pol geht, während in Wahrheit die Änderung nur auf ungenügender Auflösung und einer Veränderung der relativen Intensität der Komponenten beruht. Es gibt zahlreiche Linien im Ultraviolett (und wahrscheinlich auch anderwärts), welche nahe Begleiter nur im positiven oder nur im negativen Spektrum besitzen. Wenn ein Beobachter mit der halben Auflösung arbeitete, als ich sie benutzen konnte, würde er etwa 50 Linien im Ultraviolett finden, deren Wellenlänge mit der benutzten Stelle des Bogens variiert. Zum Beispiel die Normale 2588,016 hat einen Begleiter bei 2587,958, der im positiven Spektrum stärker ist, als die Normale, in der Mitte des Bogens und am negativen Pol aber schwach. Mit ungenügender Auflösung würde man offenbar widersprechende Resultate erhalten. Bei den beiden Paaren 2692,612; 2692,656 und 2761,788; 2761,809, die von früheren Beobachtern als einfache Linien angegeben werden, ist eine Komponente im positiven Spektrum weit stärker; daher würde bei geringer Auflösung je nach den Verhältnissen des Bogens ihre Wellenlänge stark variieren. Es ist kein Zweifel, daß manche Veränderungen der Wellenlänge, die mit mäßiger Auflösung gefunden worden sind, sich bei größerer Auflösung so aufklären würden. Wahrscheinlich wird auch die Veränderung der Wellenlänge, die bei manchen Linien im grünen und gelben Teil des Spektrums beobachtet ist, wenn man von der Mitte des Bogens nach den Elektroden geht, durch ein solches Doppeltsein der Linien erklärt werden können. Dieselben Bedingungen, welche sich als Ursache der Wellenlängenänderung herausgestellt haben, können auch die Veränderung der relativen Intensitäten von verschiedenen Teilen des Bogens erklären. Manche Linien vom Bandenspektrum des Eisens sind im gelbgrünen Teil recht stark, ihre Intensität variiert mit der Stelle des benutzten Bogens. Durch ihr nahes Zusammenhalten mit Linien des Linienspektrums stören sie sehr, und sind wahrscheinlich die Ursache mancher der gefundenen Differenzen. Etwa 1500 solcher Bandenlinien zählte ich auf einer Platte.

Buisson und Fabry haben bemerkt, daß im Metallbogen die Elektroden das Funkenspektrum zeigen, wobei beide Elektroden das gleiche Spektrum geben, außer daß die Verunreinigungen ge-

wöhnlich nur an der negativen Elektrode auftreten. Bei mir waren im äußersten Ultraviolett, wo ich die erste Ordnung benutzte, die drei verschiedenen Teile des Bogens wohl getrennt; ich fand den positiven und negativen Teil sehr verschieden, und die Mitte des Bogens gab wieder ein anderes Spektrum. Auf der Strecke 2373 bis 2562 Å. habe ich nur das Spektrum der Mitte des Bogens gemessen. Es ist klar, daß die Normalen so gewählt werden sollten, daß sie in allen Teilen des Bogens vorkommen und nirgends Begleiter haben.

**Intensitäten.** Aus dem Besprochenen ergibt sich, daß die Schätzung von Intensitäten keinen Sinn hat, wenn nicht der Teil des Bogens angegeben wird, von welchem das Licht stammt. Da solche Angaben aber nur für einen kleinen Teil des Spektrums gemacht werden könnten, habe ich sie nicht ausgeführt. Im Ultraviolett fehlen bei mir einige Linien, die in Kayzers Eisentabellen mit der Intensität 3 oder 4 bezeichnet sind. Es sind alles Linien vom negativen Spektrum, welches auf meinen Platten sehr schwach war. Andererseits führe ich einige starke Linien, die bei Kayser fehlen; sie sind stark im positiven Spektrum, nicht sichtbar im negativen. Ähnliche Differenzen zwischen den beiden Tabellen in anderen Teilen des Spektrums mögen sich auf gleiche Weise erklären lassen. Einige sehr starke Linien meiner Tabelle halte ich für Verunreinigungen; aber ich konnte ihren Ursprung nicht aufklären. Einige Linien, welche in Kayzers Tabelle nur beim Funken vorkommen, halte ich für Linien des Cr und Mn; diese Annahme paßt zu der Erfahrung von Buisson und Fabry, daß die Elektroden das Funkenspektrum geben, und daß hier auch die Verunreinigungen stärker auftreten. Der folgende Abschnitt stützt noch diese Annahme. In meiner Tabelle bezeichne ich diese Linien mit Fe, Cr und mit Fe, Mn.

**Verunreinigungen.** Um die Verunreinigungen auszuschließen, wurde jede Linie mit der Eisentabelle von Kayser und den neuen Tabellen von Exner und Haschek verglichen, dann mit Kayzers Tabelle der Hauptlinien. Von den Elementen, deren Anwesenheit danach vermutet wurde, sah ich Bogen- und Funkenspektrum sorgfältig durch, ebenso die Tabellen aller Elemente, deren Anwesenheit möglich erschien. Danach ist die Anwesenheit von Sn möglich, die von Co fast sicher. Mg ist durch eine Linie vertreten, Cu durch 3, Ca durch 3, Cr durch etwa 12, Ni und Mn durch sehr viele. Die Linien der Verunreinigungen, die ich nur einmal gemessen habe, sind fortgelassen; aber die, welche ich zweimal oder öfter gemessen habe, sind in einer Tabelle am Schlusse zusammengestellt.



Es hat großes Interesse, zu wissen, welche Linien von Verunreinigungen im Eisenbogen auftreten. De Gramont<sup>8)</sup> gibt an, daß bei der höchsten Verdünnung eines Elementes die wenigen Linien, welche auftreten, immer die gleichen sind, mag die Lichtquelle eine heiße Flamme, der Funke mit oder ohne Selbstinduktion, oder der Bogen sein. De Gramont verdünnte die Elemente mit einer Substanz, welche nicht zu viel Linien zeigt, er verwandte nicht den Eisenbogen. Er bemerkt weiter, daß diese „Restlinien“ enhanced lines sind. Leider kann man bei mir nicht sagen, wie sich die Verunreinigungen verhalten, da sie nach der Annahme von Buisson und Fabry nur an der negativen Elektrode auftreten. Sie fanden, daß Mn sich im Eisenbogen nicht in der angegebenen Weise verhält. Die Mg-Linie 2795,542 zeigt sich an beiden Elektroden. Daß der Teil des Bogens, in welchem eine Linie entsteht, zu berücksichtigen ist, kompliziert die Untersuchung, da die Elektroden das Funkenspektrum geben. Bei mir stimmten die relativen Intensitäten der Ni-Linien besser mit dem Funkenspektrum, als mit dem Bogenpektrum. Zwei der Kupferlinien sind Restlinien, also Funkenlinien; die Intensitäten der Cr- und Mn-Linien stimmen gut mit dem Funken, und die 3 Ca-Linien sind zweifellose Funkenlinien. Bei jedem Element, das ich gefunden habe, sind die Restlinien vorhanden. Bei Mg liegen zwei Restlinien dicht nebeneinander, aber eine wird im Funken mehr verstärkt, und diese kommt bei mir vor. Da die Linie 2660,401, welche zu Al gehören könnte, weder eine Restlinie ist, noch im Funken erheblich verstärkt wird, ist ihre Zugehörigkeit zu Al bei mir zweifelhaft. Die Wellenlängen der Co-Linien stimmen nicht gut mit früheren Bestimmungen, so daß die Identität zweifelhaft ist. Sind es Co-Linien, so sind die Restlinien vorhanden.

So weit meine Beobachtungen reichen, stimmen sie also mit den Resultaten von de Gramont überein. Tabellen, welche nicht nur wenige Linien enthalten, die im Eisen- und Kohlebogen übrig bleiben, sondern 10, 25, 50, in einzelnen Fällen sogar 100, würden bei der Auffindung von Verunreinigungen sehr nützlich sein. Die Untersuchungen, welche schon über den Einfluß verschiedener Substanzmengen in Lichtquellen ausgeführt worden sind, sind sehr wichtig; es würde sich sehr lohnen, sie zu sammeln, zu diskutieren und durch eine systematische Untersuchung zu vervollständigen. Wahrscheinlich würden derartige Forschungen größere Klarheit über die Frage der Sterntypen bringen, namentlich, wenn die Spekttra untersucht würden, welche von Spuren der Elemente, einzeln oder

zu mehreren, hervorgebracht werden. Früher meinte man, daß die Anwesenheit charakteristischer Funkenlinien in den Spektren der Sterne von Klasse A ein Beweis ihrer hohen Temperatur sei. Aber man darf hier nicht übersehen, daß Spuren eines Elementes bei der Temperatur des Bogens nur Funkenlinien geben. Mn im Eisenbogen und Ca im Kohlebogen sind gute Beispiele dieser Tatsache. Im Funken ist zweifellos eine wesentlich geringere Menge des Elementes vorhanden, als im Bogen; wahrscheinlich wird das eine wichtige, wenn nicht eine maßgebende Rolle bei der Frage spielen, welches Spektrum emittiert wird. Freilich ist es schwer, wenn auch vielleicht nicht unmöglich, diese Anschauung mit der Tatsache zu vereinen, daß der Eisenbogen und andere Metallbogen an den Elektroden das Funkenspektrum geben.

Bei der Wahrscheinlichkeit, daß die Linie einer Verunreinigung durch eine daneben fallende Eisenlinie gefälscht wird, kann man kaum erwarten, daß die Messung ihrer Wellenlängen die Genauigkeit der Messung im reinen Spektrum erreicht. So ist die Übereinstimmung mit früheren Messungen bei Mn<sup>9)</sup> und Ca<sup>10)</sup> so gut, als man nur erwarten kann, besonders wenn man noch bedenkt, daß die Verunreinigungen meist nur auf sehr lange exponierten Platten zu messen waren. Aber im ultravioletten Teil von Mn scheint eine starke systematische Differenz vorzuliegen. Die Übereinstimmung mit den Messungen von Goos ist etwa ebensogut, wie bei den verschiedenen Interferometermessungen der Normalen, falls man nur scharfe Linien von etwa gleicher Intensität, wie die Normalen, ins Auge faßt. Das würde beweisen, daß ein System von Normalen dritter Ordnung, welches durch Interpolation gewonnen ist, an Genauigkeit wenig dem System zweiter Ordnung nachsteht. Wahrscheinlich wird meine Tabelle der Eisenlinien für die meisten Zwecke der Identifizierung von Linien genügend genau sein, selbst für das Sonnenspektrum, mit noch größerer auflösender Kraft beobachtet. Freilich werden sich immer Fälle finden, wo das gerade benutzte Instrument selbst entscheiden muß, wenn sein effektives Auflösungsvermögen wesentlich größer ist, als das des von mir benutzten Apparates.

In einzelnen Fällen war ich nicht imstande, durch meine Platten zu entscheiden, wie viele Linien in einer Gruppe verbreiteter oder breit umgekehrter Linien liegen. Das könnte bestimmt werden durch Aufnahmen des Kohlebogens mit Eisen als Verunreinigung; denn auch die am stärksten umgekehrten Eisenlinien können so als feine scharfe

Linien erhalten werden. Auch wäre der Nachweis wünschenswert, daß die feinen Linien dieselbe Wellenlänge haben, wie die Umkehrungen im Eisenbogen; dabei können oft die Linien der Verunreinigungen als Normalen gut gebraucht werden.

### Beschreibung der Tabelle.

Die zweite Spalte enthält erstlich die Intensität, zweitens Anmerkungen, von welchen ein Teil keiner Erklärung bedarf. Andere Zeichen haben folgende Bedeutung:

- b = breit,
- d = vielleicht doppelt,
- g? = vielleicht Geist,
- g n = Geist in der Nähe, wodurch vielleicht die Wellenlänge beeinflußt wird,
- g coin = mit einem Geist zusammenfallend, davon untrennbar; Wellenlänge wahrscheinlich beeinflußt,
- l = abschattiert nach Rot,
- L = stark abschattiert nach Rot.
- r = schmale Umkehrung,
- R = breite Umkehrung,
- rs = umgekehrt, roter Rand stärker,
- sb = sehr breit,
- u = unscharf,
- U = sehr unscharf,
- v = nach Violett abschattiert.

Die letzte Spalte enthält Buchstaben, welche die Genauigkeit anzeigen; es bedeutet:

- A: wahrscheinlicher Fehler zwischen 0,0000 A. und 0,0005 A.
- B:       "               "               "   0,0005 A. und 0,0010 A.
- C:       "               "               "   0,0010 A. und 0,0020 A.
- D:       "               "               "   > 0,0020 A.
- E: nur eine Messung.
- F: schlechte Messung.

Linien, die mit A und B bezeichnet sind, sind auf wenigstens drei Platten gemessen; C umfaßt alle Linien, welche nur zweimal gemessen sind, mit einer Differenz von 0,007 A. oder weniger. — Hinter jeder Normale befindet sich eine Zahl, welche angibt, um welchen Betrag der Wert der Tabelle von der Interferometermessung abweicht. Die Normale 3271,0 wurde bei der Reduktion der Messungen nicht verwandt.

Tabelle 2.  
Das Spektrum des Eisenbogens.

$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.
2373,624	4	E	2501,70	2	F	2591,554	4	B
73,733	6	—4	07,904	4	E	92,796	4	E
75,193	4	E	10,837	6b	E	93,525	2	E
79,276	4	E	12,366	4	E	94,046	2	E
80,763	4	E	17,663	4	E	94,161	2	E
81,85	2	F	18,107	6b	E	98,380	7	A
82,039	8	E	19,64	2	F	99,405	6r	A
83,06	2	F	22,855	4r	E	99,577	3	C
83,253	4	E	23,661	4	E	2604,766	2	E
84,39	2	F	24,291	6	E	05,687	6	Fe, Mn
88,631	6	E	25,03	2	F	06,839	5	A
89,979	4	E	27,44	4r	F	07,099	7	B
95,423	4	E	29,137	6b	E	08,584	3u	E
95,628	8	E	29,30	2	F	09,233	2	E
99,244	6	E	29,832	6	E	10,759	3	E
2404,435	4	E	30,70	2	F	11,086	2	C
04,888	6	E	33,80	2	F	11,885	8	A
06,663	6	E	35,610	6	E	12,787	3	C
10,526	6	E	37,180	6	E	13,835	8	C
11,071	6	E	40,976	6	E	14,508	3	E
13,313	6	+3	42,105	5	E	15,429	2	E
38,19	2	F	43,927	5	E	17,627	6	B
39,746	4	E	44,716	4	E	18,027	4	B
40,11	2	F	45,979	3	E	18,719	3	C
42,574	4	E	46,86	2	F	19,081	3	E
43,871	4	E	49,616	6	E	20,419	3	C
47,717	4	E	62,543	5	+2	20,704	3	E
53,478	4	E	63,485	5	A	21,677	6	A
57,602	6	E	63,820	2	E	23,378	2	C
62,191	6	E	64,566	2	E	23,544	4	A
62,652	6	E	64,764	2	E	25,499	4	E
65,155	5	E	66,921	4	B	25,676	8	A
67,74	2	F	68,872	2	E	28,303	6	+7
68,885	5	E	69,605	3	E	29,000	5	E
72,351	5	E	69,751	3	E	30,082	3	E
72,875	5	E	70,536	3	C	31,053	6	C
72,910	4	E	70,860	3	E	31,332	6	C
73,159	4	E	72,762	2	E	31,617	2	C
74,818	5	E	74,374	3	C	32,248	4	C
76,67	2	F	75,755	4	B	32,604	2	E
79,48	2	F	76,111	6	Fe, Mn	34,782	2	E
79,782	4	E	76,699	4	A	35,818	4	C
83,277	5R	E	76,869	4	E	36,489	3	E
83,543	4	E	77,930	4	C	41,654	3	C
84,188	6	E	79,275	2	E	44,008	4	C
86,380	4	E	79,855	2	E	45,431	2	E
89,693	4	E	80,074	2	E	47,568	3	C
87,069	4	E	82,310	4b	C	51,718	3	E
87,371	4	E	82,590	4	C	56,154	3	C
88,148	4r	E	83,754	2b	Mn?	56,798	2	E
89,759	6b	E	84,544	4	g n	60,406	2	E
90,659	4r	r s	85,886	7	A	61,200	2	E
91,162	4r	E	87,958	3	E	61,317	2	E
96,539	5	E	88,010	5	—6	62,066	3	C
2501,135	3b	E	91,264	2	E	62,320	2b	E

Tabelle 2 (Fortsetzung).

λ I. A.	Bemerk.	w. F.	λ I. A.	Bemerk.	w. F.	λ I. A.	Bemerk.	w. F.
2664,042	3b	E	2719,037	7r	C	2762,029	5	C
64,670	3	C	19,426	4	C	62,774	3	E
66,405	3	C	20,202	3	C	63,107	4	C
66,644	3	C	20,910	7r	C	64,327	4	C
66,818	4	C	23,582	6r	C	66,659	2	E
66,970	3	C	24,892	3	C	66,910	4	C
67,918	2	E	24,958	4	C	67,518	7	D
69,498	4	E	26,064	4	C	68,110	2	E
73,219	2	E	26,243	3	C	68,938	2	C
75,287	2u	E	27,389	3	E	69,300	4	C
79,066	6	+ i	27,542	5	C	69,356	3	E
80,460	3	C	28,026	4	C	69,671	3	C
81,591	4b	E	28,825	4	C	70,694	2	g n
82,218	2u	E	28,902	3	E	72,083	4 <sup>3)</sup>	E
83,948	1b	E	28,972	2	E	72,112	6	E
84,073	2b	E	30,740	4	C	72,511	2	E
84,759	3	C	30,984	3	C	73,234	4	C
84,863	2	E	33,580	9	C	74,733	4	C
89,220	5	C	34,010	4	C	78,075	3	C
89,421	1	E	34,271	4	C	78,226	6	+ i
89,838	4	C	34,619	2	E	78,847	4	B
90,074	3	C	35,480	8	C	79,304	3	B
92,255	2	E	35,611	3	C	80,698	3	D
92,612	3	C	36,970	4	C	81,840	4	A
92,656	2	E	37,312	6r	C	83,696	3	B
92,842	2	E	37,643	2	E	84,349	2	E
94,544	4b	E	37,833	3	E	87,938	4	A
95,044	3	E	38,19	1 <sup>1)</sup>	F	88,108	6r	A
95,542	3b	E	39,551	9u	+ i	89,480	2b	C
95,669	2	g n	41,833	2	E	89,806	3	A
95,998	4b	C	42,021	4	C	91,461	2	C
96,290	5b	C	42,258	4	C	91,792	3	B
97,028	3	C	42,408	6r	C	92,402	2	C
99,114	4	C	43,199	6	C	93,888	2	C
2701,912	2	E	43,566	4	C	94,706	2	B
02,455	2	E	44,072	8	C	95,008	2	A
03,995	3	C	44,531	5	g n	97,777	4	A
06,020	3	C	46,486	7	C	99,152	2	1 d
06,07	1	F	46,988	7	D	99,297	1	E
06,590	5	C	47,558	2	E	2803,614	2	B
07,456	2	E	49,182	4	C	04,523	7	A
08,580	4	C	49,324	7	C	04,865	2	C
09,063	3	E	49,487	3	C	06,985	7	A
10,000	2b	E	50,145	6r	C	07,244	2	E
10,552	4	C	50,874	4	g coin	08,329	2	A
11,469	2b	E	53,290	4	C	13,288	9	-2
11,662	5	C	53,688	4	E	15,507	2	A
11,848	3	C	54,032	4	C	17,506	3	A
14,067	2	E	54,428	3	C	19,28	1	F
14,419	6	o	55,736	8u	C	19,302	2	A
14,875	4	C	56,270	3	C	20,807	2	E
15,326	2	E	56,332	5	d	23,276	7	A
16,226	3	C	57,316	4	C	25,556	6	A
16,259	2	E	57,804	2	E	25,687	4	A
17,375	2	E	59,816	4	C	27,894	4	A
17,794	3	C	61,788	5 <sup>2)</sup>	E	28,808	4	B
18,445	4	C	61,809	4	E	31,559	3	A

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.
2832,433	6r	B	2898,351	2	E	2973,137	4r	E
34,750	2	C	99,418	4	B	73,236	4r	C
35,455	4	B	2901,382	4	A	76,139	4	C
35,710	3	A	01,919	4	C	79,356	2	E
35,949	2	A	04,163	2	E	80,535	3	C
38,118	6	A	06,411	2	E	81,448	4r	C
39,531	2	E	07,518	3	A	81,856	4	C
40,422	4	A	08,864	2	D	83,571	4r	C
40,648	2	A	09,500	2	C	84,785	1	D
42,558	2	E	12,161	8	+4	84,834	4	B
43,629	5	A	12,257	2	C	85,552	4	B
43,928	2	D	14,305	2	C	86,313	2	E
43,974	7r	C	18,027	5	A	86,460	3	A
45,55	1	F	18,354	3	A	86,655	1	E
45,596	4	B	19,849	2	D	87,293	5 <sup>4</sup> )	o
45,709	2	E	20,693	4	B	88,473	2	C
46,830	2	C	22,62	1u	F	90,394	4	A
48,047	1	E	23,289	4	A	91,648	4b	B
48,714	4	B	23,441	2u	D	94,434	6R	D
51,798	8	-2	23,852	4	B	94,50	2 <sup>5</sup> )	F
53,685	2	E	25,358	3	A	96,391	4	A
53,771	3	E	25,899	3	B	99,516	5r	A
55,673	2	C	26,584	5	A	3000,453	4	A
57,809	2	E	29,006	7	B	00,951	5r	A
57,993	2	E	29,118	4	A	02,651	2	A
58,341	3	A	29,618	2	C	03,034	4	A
58,898	4	A	36,903	7r	A	04,119	2	B
62,496	3	B	37,809	6u	B	05,306	2	A
63,434	4	A	40,592	3	C	07,146	4	B
63,866	5	A	41,343	8	-4	07,284	4r	C
65,191	3	E	44,400	4	C	08,142	5r	B
66,629	4	A	45,070	2u	E	09,098	3	B
67,313	2	C	47,366	2	C	09,575	5r	B
67,565	2	B	47,661	4	C	11,484	4	A
67,88	2	F	47,876	5r	C	12,456	2b	E
69,313	6	B	48,439	4	C	14,176	2	C
72,338	4	A	49,206	5	C	14,919	2	E
72,379	1	C	50,250	6U	C	15,925	3	A
73,403	2	B	53,490	3	C	16,179	2 <sup>6</sup> )	E
74,176	7	o	53,778	3	C	16,200	2b	E
75,308	3	C	53,943	5r	C	17,630	5r	A
75,337	1	C	54,659	3	C	18,988	5r	B
77,303	5	A	57,370	5r	C	19,291	1	E
78,762	2	E	57,494	2	D	20,495	5r	A
80,577	2	E	59,996	4	C	20,643	6R <sup>7</sup> )	A
80,757	3	A	60,303	2	E	21,076	6R <sup>7</sup> )	B
83,726	3	E	64,632	2	E	21,502	2	A
83,748	2	E	65,040	3	C	24,035	5r	B
86,318	2	C	65,258	5r	C	25,283	2	A
87,808	4	B	65,816	2	E	25,638	4	B
89,991	2	E	66,902	6R	C	25,846	5r	A
91,904	2	E	68,484	2	E	26,468	6	A
92,485	3	C	69,364	3	C	29,237	2	A
93,703	2	E	69,482	4	C	30,150	4	-2
93,882	2	C	70,107	4r	C	31,216	4	A
94,506	4	A	70,518	4	C	31,641	5r	A
95,036	4	A	72,275	2	E	33,104	1	E

Zeitschr. f. wiss. Phot. 12.

16

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.
3037,392	5r	A	3119,495	4	A	3184,631	1	E
37,782	2	A	20,435	4	A	84,903	4	C
39,322	2	C	20,874	2b	C	86,750	3	C
40,430	4	B	25,663	6	+2	88,586	4b	C
41,639	3	B	26,172	4	B	88,837	5	C
41,745	4	B	29,334	4	A	90,658	2	C
42,025	4	A	32,514	2b	C	90,825	2	C
42,672	5	A	34,109	5 <sup>9)</sup>	A	91,666	5	d
45,082	4	A	39,908	2	C	92,806	5	C
45,594	1	E	40,385	4	A	93,214	4 <sup>10)</sup>	E
46,929	1	E	42,445	4	B	93,314	4r <sup>10)</sup>	E
47,047	1	E	42,888	4	B	93,811	3	E
47,608	6r	B	43,242	2	C	94,422	4	C
48,466	2U	C	43,982	6b	B	96,086	2	E
53,070	4	A	44,488	4u	C	96,147	2	E
55,268	4	B	45,057	2	A	96,937	4r	E
57,451	5r	A	47,792	1	E	97,00	2u	F
59,090	5r	A	50,301	2u	E	99,526	6b	C
60,545	1	E	51,341	6b	A	3200,484	6b	C
60,990	3	B	51,867	1	E	00,790	2	E
63,939	2	B	53,208	4	B	02,562	3	C
66,487	3	B	54,202	4	A	05,396	7b	D
67,008	1	E	54,510	2b	A	07,092	2	C
67,123	4	B	55,293	2	B	07,649	1b	E
67,250	5r	A	56,269	4b	B	07,709	1b	E
67,952	1	E	57,037	4	A	08,484	4	C
68,180	4	A	57,877	4	B	08,640	1	E
73,982	1	E	60,200	2u	E	09,115	1	E
74,157	2	E	60,342	2	A	09,328	4b	C
74,442	1	E	60,650	6	A	10,212	1	C
75,725	5r	o	61,370	2	A	10,245	4	C
77,172	2	C	61,945	5	A	10,458	2	B
78,020	3	A	63,874	1	E	10,834	5b	C
78,436	3	A	65,005	2	B	11,494	4	C
79,994	1	E	65,858	3	B	11,693	4b	C
80,118	1	E	66,440	4	A	11,872	2	g n
83,745	4r	A	67,856	2 <sup>16)</sup>	C	12,000	4b	E
90,209	1	E	67,907	1	D	12,184	1b	C
91,581	4r	A	70,346	2	C	12,436	3b	g n <sup>11)</sup>
92,785	1	E	71,353	4	A	13,320	4	A
93,360	2	B	71,659	1	E	13,594	2b	g n
93,806	2	A	72,067	3r	E	13,771	1	E
93,888	2	E	73,663	3r	E	14,044	8 <sup>12)</sup>	D
95,270	2	C	75,042	1	Fe, Sn?	14,396	1 <sup>13)</sup>	E
98,191	3	A	75,446	6	—1	14,411	1 <sup>13)</sup>	E
99,898	4r <sup>8)</sup>	C	76,366	2	C	14,624	1	E
99,968	4r <sup>8)</sup>	C	78,014	6	C	14,921	1b	g?
3100,395	4r	A	78,545	2	E	15,233	1b	E
00,668	4r	A	78,970	3	C	15,432	2	E
00,838	2	A	79,498	1	C	15,637	3b	E
01,003	2	A	79,538	2	g n	15,943	5b	C
02,871	1	E	80,220	8b	C	16,948	1	E
10,285	2b	E	80,764	4	C	17,389	4	A
10,844	2b	E	81,528	4	C	17,872	1	E
11,823	1	E	82,076	3b	C	19,582	5b	C
12,079	2	A	82,988	2	C	19,817	4b	B
16,632	5	A	83,126	1	E	21,936	2	E

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.
3222,070	6b <sup>14)</sup>	C	3252,748	1	E	3287,680	1	E
23,273	1	E	52,928	4	C	88,660	2	C
23,853	1	E	53,610	4	A	88,972	3	C
24,155	1	E	53,839	1	E	89,442	2	C
24,208	1	E	53,954	2	C	90,037	1b	E
24,930	1	E	54,261	1	E	90,722	2	C
25,790	8u	o	54,372	4	B	90,995	4	A
26,189	1b	E	54,734	2	C	92,029	5	A
26,487	1	E	55,898	2	C	92,599	5	A
26,727	1	E	56,701	2b	E	93,146	1	E
27,067	2	C	57,129	1	E	95,825	1	E
27,756	4	E	57,244	2	C	96,806	1	E
27,814	4	E	57,471	1	E	97,883	1b	E
28,003	2	C	57,603	4	A	98,137	5	C
28,262	4	A	58,786	1	E	99,079	1b	E
28,915	4	A	59,062	2	C	99,511	1	E
29,129	4	A	60,004	4	C	3301,227	2	C
29,389	3b	E	60,258	1	C	01,421	1	E
29,595	2b	E	60,276	2	C	01,927	1	E
30,003	3	A	61,332	2	E	02,865	1	E
30,210	4b	A	62,009	2	E	03,476	1	E
30,976	6b	A	62,284	2	B	03,551	1	F
31,599	1	E	62,346	1	Sn?	03,574	2	C
32,808	1	E	63,378	2	C	05,139	1	E
33,061	5	o	64,522	4	A	05,980	8	C
33,304	1	E	64,716	2	Mn?	06,357	8	C
33,976	6b	A	65,057	3	A	06,495	1	E
34,623	5	B	65,629	6	A	06,614	1	E
35,178	1	E	67,257	2	E	07,015	1	E
35,833	1	E	67,762	1b	E	07,148	1	E
36,231	5	B	68,246	4	C	07,238	4	A
37,234	1	E	69,240	1b	E	07,711	1b	E
37,429	1	E	69,964	1	E	10,347	3	C
38,404	1	E	71,013	6b	+ 10	10,496	3	A
39,029	1	E	71,498	2	C	11,451	1b	E
39,449	8	C	71,693	2	C	12,232	1	E
39,680	1	E	74,452	2b	C	12,707	1	E
40,027	1	E	75,685	1	E	13,723	1	E
40,409	1	E	75,848	1	E	14,070	1	E
42,268	1	E	76,477	3	C	14,450	2	C
43,118	1	E	77,358	2	D	14,746	6	B
43,406	2	C	78,112	1	E	17,126	4	A
44,186	8	C	78,741	3	B	19,258	2	A
45,984	2	E	79,743	2	E	20,650	2	C
46,015	3	C	80,268	5	A	20,800	2u	C
46,492	2	C	80,763	1	E	22,498	3b	C
46,973	4	B	81,302	2	C	23,631	1	E
47,220	2	C	82,725	1	E	23,741	4	o
47,297	3	C	82,898	4	C	24,372	2	C
48,215	6	C	83,430	1	Sn?	24,541	4	A
49,037	1	E	83,552	1	E	24,796	1b	E
49,204	2	C	84,597	4	A	25,468	4	B
50,400	2	E	85,425	3	A	27,498	2	C
50,634	3	A	86,026	2	C	27,961	1	E
51,238	5u	C	86,463	2b	E	28,765	1	E
52,260	1	E	86,763	8	C	28,871	4	A
52,440	2b	C	87,117	1b	E	29,050	2	C

16\*



Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.
3329,532	2	E	3367,161	1	E	3399,339	6	+ 2
29,970	1	E	68,172	1b	Cr ?	99,62	1	F
30,316	1	1 d	68,983	1	E	3401,523	4	E
30,676	1	Sn ? Mn ?	70,787	6	— 2	02,262	4	E
31,616	2	A	71,068	1	E	04,301	2	E
31,778	2	C	72,081	3	C	04,356	6	v d
34,223	2	A	72,359	1	E	04,755	1	E
34,278	1	E	72,866	1	E	04,903	1	E
35,403	1	E	73,874	1	E	05,582	1	E
35,513	1	E	74,221	1	E	06,446	2	E
35,776	3	B	74,463	2b	E	06,807	4	E
36,262	3	C	75,322	1	E	07,468	7	1 d
37,671	4	A	76,513	2b	E	10,047	1	E
38,643	3b	C	76,745	1	E	10,175	2	E
39,202	3	B	78,024	2	s b	10,905	1	E
39,588	1b	E	78,682	4	B	11,134	1	E
39,691	1	E	79,024	4	B	11,356	2	C
40,570	4	A	79,825	1	1 d	12,347	1	E
40,879	1b	g n	80,004	1	E	12,643	1	E
41,912	4	A	80,115	5	A	12,844	1	E
42,225	3	B	80,885	1	E	13,140	7	C
42,298	3	D	81,340	2	C	13,948	1	E
43,243	1	E	82,410	3	C	15,537	4	E
43,678	1	E	83,01	1b	F	16,299	1	E
43,784	1	E	83,387	1	E	16,688	1	E
44,988	1	s b	83,699	4	A	17,162	1	E
45,679	1	E	83,86	1	F	17,265	1	g n
46,942	2	C	83,985	5	A	17,847	6	C
47,507	1	E	85,231	1	E	18,179	2b	E
47,932	4	A	85,444	1	E	18,514	5	C
49,739	1	E	87,410	4	A	19,157	1	E
50,284	2	E	87,624	2b	E	19,706	1	E
51,529	3	A	88,174	1	E	22,503	2u	E
51,750	3	A	88,628	2b	E	22,665	4	C
52,929	1	E	88,966	1b	E	23,998	1	1 d
53,268	1	E	89,268	1	E	24,290	6	C
54,068	3	C	89,748	3	A	25,021	4	E
54,380	1	E	92,018	3	C	26,393	4	v d
54,953	1	E	92,308	4	B	26,646	6	E
55,126	1	E	92,658	5	B	26,994	2	C
55,235	4	B	93,382	1	E	27,127	6	C
55,517	1	E	93,609	1b	E	28,200	6	C
56,332	1b	E	93,915	1	E	28,746	2	E
56,412	3	A	94,085	1	E	31,596	1	E
56,695	1b	E	94,590	4	B	31,827	2b	g n
58,911	1	E	95,080	1	E	32,023	1	E
59,496	3	A	95,382	1	E	33,049	2b	E
59,814	2	C	95,958	1	E	34,029	1b	E
60,935	1	E	96,029	1	E	36,045	1	E
61,959	1	E	96,386	1	E	37,045	2u	E
62,285	1b	E	96,982	3	C	37,631	1	E
63,418	1b	E	97,221	1	E	37,958	2	C
63,815	1	E	97,560	1	E	38,306	3b	E
64,276	1b	E	97,642	2	g coin	39,050	1	E
64,639	1	E	98,226	1	E	40,614	7R	C
66,790	3	C	99,048	1	E	40,992	6R	C
66,870	3	C	99,230	1	E	42,364	4	C

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.
3442,676	2	C	3477,850	2	E	3554,121	4	C
42,979	1	E	78,382	1	g n E	54,924	8u	D
43,645	1	E	78,623	2	E	56,880	6u	o
43,883	6R	C	78,788	1	E	58,522	5r	B
44,392	1	E	79,683	1	E	59,514	2	C
45,155	4	+ i	80,341	2b	E	60,705	2	E
45,783	2b	E	81,558	1	E	65,383	6R	A
46,701	1	E	81,855	1	E	65,584	4u	C
46,966	1	E	82,165	2b	E	67,045	4u	E
47,283	6	C	83,012	4	E	68,828	2	E
47,989	1b	E	83,408	1	E	68,980	4	C
48,478	1	E	85,344	6	- i	70,102	7R	A
48,786	1	E	89,672	4	C	70,243	7u <sup>16)</sup>	A
48,869	1	E	90,577	6R	A	71,228	2	E
49,172	1	E	95,290	4	v A	71,998	7u	B
49,447	1	E	97,112	4 <sup>15)</sup>	E	73,403	2	E
50,334	6	C	97,137	1 <sup>15)</sup>	E	73,842	3	D
51,618	2	C	97,842	5r	A	73,894	4	C
51,796	1	E	3500,570	2	C	75,248	2	E
51,920	6	C	04,866	2	E	75,375	4	A
52,279	4	C	05,065	2	E	75,983	2	L E
53,025	2	C	06,502	5	A	76,762	4	C
55,235	1b	E	08,492	4	v d C	81,197	8R	B
56,248	1	E	10,443	2	C	81,646	2	E
57,090	3b	E	13,822	5	+ i	82,202	4	A
57,512	1	E	16,410	3	C	83,324	2u	E
58,310	3	C	21,264	5r	A	84,662	5	B
59,429	2	E	21,837	2	C	84,788	2	E
59,740	1b	E	24,077	4	C	84,960	5	A
59,922	4	C	24,244	4	A	85,193	2	E
62,354	2	E	26,016	4	C	85,322	6r <sup>17)</sup>	B
62,808	1	E	26,069	2	C	85,708	5	A
63,305	2	E	26,167	5	A	86,115	5	A
64,914	1	E	26,379	3	A	86,989	6r	B
65,864	6R	C	26,470	4	A	87,253	2U Fe, Co?	E
66,279	1	E	26,672	5	A	87,424	2	C
66,501	2	E	27,795	4	C	87,749	2b	C
66,897	2	E	29,816	4	B	88,622	3	C
68,849	4	C	30,382	4	E	88,918	2	E
69,012	2	C	33,004	4	C	89,105	4	A
69,390	1	E	33,196	5	A	89,453	3	A
69,604	1	E	36,552	6	A	94,627	5	B
69,834	2	E	37,495	2	E	95,294	2u g coin	E
71,27	3	F	37,731	4	C	99,628	3	C
71,34	3	F	37,890	4u	C	3602,515	2	v E
71,914	1b	E	40,132	4	C	03,203	5	A
73,303	2	E	40,714	2	C	03,818	3	C
73,497	1	E	41,090	6u	A	05,454	5	l d A
73,674	1	g n E	42,079	6	A	05,60	1	F
74,436	2	E	42,243	2	E	06,682	5	o
75,454	6R	B	43,680	4	C	08,154	3	C
75,653	4	C	45,638	5	A	08,800	6R	A
75,867	1	E	47,199	2u	E	10,151	5u	B
76,336	2b	E	49,873	3	E	10,705	2	E
76,705	5r	A	52,112	2	E	12,082	4	C
76,860	2	C	52,840	4u	C	12,936	2	E
77,007	1	E	53,741	5	A	14,563	2u	E

Tabelle 2 (Fortsetzung).

λ I. A.	Bemerk.	w. F.	λ I. A.	Bemerk.	w. F.	λ I. A.	Bemerk.	w. F.
3616,583	4u	E	3676,313	4	o	3709,535	1	B
17,320	3	C	76,588	1	E	11,227	2	B
17,789	6	A	76,879	1b	E	11,408	1	A
18,388	3	B	77,309	2	A	15,916	2	A
18,769	6R	B	77,477	2b	E	16,450	6	B
21,403	6	A	77,630	6	+ I	18,410	2	A
21,718	2	C	77,817	1	E	19,938	8R	B
22,005	6	A	77,907	1	E	21,189	1	E
23,186	5	A	78,046	1	E	21,278	1	A
23,260	1	g n	78,862	2	B	21,396	1	C
23,446	2	C	79,915	5r	C	21,512	1	C
25,148	6	C	80,694	1b	E	21,606	1	C
28,094	2	E	80,801	2b	E	21,928	1	A
30,352	3	C	81,774	1	E	22,025	1	E
31,093	5	C	82,209	1	F	22,565	6R	B
31,404	6R	A	82,235	6b	D	24,380	6	o
32,040	6	B	83,056	4	A	25,495	1	E
32,554	3	C	83,616	1	E	26,922	3u	B
32,977	2	C	83,798	1	E	27,095	2	C
33,837	4u	E	84,110	5	A	27,622	6R	A
34,336	5U	E	85,995	5u	C	27,810	1	C
36,186	2	C	86,258	1	C	28,666	1	C
36,650	2	E	87,101	1	C	30,390	3	C
36,994	2	C	87,458	6R	A	30,947	1	C
37,251	2	E	87,657	2	B	31,374	1	g n
37,862	4b	E	88,476	1b	E	32,398	6	A
38,299	6	A	88,877	1	E	33,319	6R	B
40,392	6	o	89,456	6	B	34,869	9R	A
43,624	2	E	89,897	1b	E	35,329	3	B
43,716	2	E	90,450	1	E	37,135	7R	C
45,090	2u	E	90,728	2	B	38,310	4	A
45,494	2	C	92,645	1	E	39,113	1	E
45,825	4	A	93,021	1	E	39,317	1	E
47,430	3	C	93,999	6	C	39,542	1u	C
47,845	6R	A	95,054	3	B	40,061	1	E
49,308	3	C	95,507	1	E	40,262	1	C
49,509	6	A	97,436	2u	C	42,623	1u	A
50,026	3u	C	97,510	1b	E	42,937	1	E
50,282	4	A	98,606	1	C	43,061	1	E
51,473	6	A	99,136	1b	E	43,336	2 <sup>18)</sup>	C
51,512	1	F	3700,772	1	E	43,395	1 <sup>18)</sup>	C
53,763	2	E	01,083	6	B	43,471	4	D
55,470	4	B	02,032	1	C	44,095	2u	B
56,227	2u	E	02,488	1	E	45,563	7R	B
57,143	2	E	03,556	1	C	45,900	6r	B
59,521	5	A	03,702	1u	E	46,479	1	E
63,458	2	E	03,824	1	C	46,927	2u	B
64,555	2	E	04,010	1	E	48,264	6R	B
66,781	2u	E	04,208	1	E	48,402	1	E
67,280	4u	E	04,336	1	E	48,959	3u	B
67,999	2u	E	04,402	5	A	49,487	8R	A
69,158	3	C	05,507	6R	A	50,677	1	E
69,525	6	A	07,048	3u	A	51,091	1	E
70,035	2	D	07,828	3u	C	51,821	1	E
70,085	3	C	07,923	5	A	52,418	1b	E
70,810	2	E	08,602	1	E	53,141	1	g n
74,708	2	C	09,250	6r	B	53,614	5	—1

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.
3754,503	2b	E	3797,516	5	A	3846,412	2	A
56,071	1	C	97,954	1	E	46,806	5	A
59,040	3	A	98,259	1	E	46,949	1	E
57,400	1	C	98,512	6r	A	49,667	1	E
58,234	7R	A	99,548	6r	A	49,970	6r	A
59,155	1	E	3801,681	2	B	50,513	1	E
60,051	5	A	01,811	1	C	50,820	5	o
60,533	3	A	01,967	2b	E	50,993	1	E
61,410	1	C	02,282	1	C	52,577	3	A
62,205	1	E	04,014	2b	E	53,462	1	E
63,792	6R	A	05,346	6	o	55,329	1b	E
65,541	6	A	06,222	2	B	55,866	1b	E
66,092	1	E	06,384	1	E	56,373	6R	B
66,665	1	E	06,702	6	A	59,215	5	B
67,194	6R	A	07,541	4	A	59,913	7R	A
68,028	1	C	08,283	1	E	61,342	2	B
69,995	1u	C	08,732	2	A	63,745	1	A
70,305	1	B	09,043	1	E	64,110	1	E
70,405	1	E	09,153	1	E	65,526	6r	—1
73,364	1	E	10,759	2	B	67,221	3	A
73,693	2b	E	11,894	2	A	67,925	1	C
74,826	2	B	12,966	6r	A	68,243	1	E
75,856	1	E	13,062	2	B	69,563	2	B
76,456	2	B	13,639	2	B	69,590	1	E
77,069	1	E	13,891	2	B	71,752	2	A
77,452	1	B	14,525	2	B	72,196	1b	E
78,515	1	A	15,844	7R	A	72,506	6r	A
78,700	1	E	16,343	2	A	72,923	1	C
79,424	1	E	20,430	8R	A	73,766	4	A
79,444	2u	C	21,182	6	A	73,950	1	E
79,503	1	E	21,837	2	A	74,053	1	E
81,190	1	A	24,080	1	C	76,044	1	A
81,946	1	E	24,306	2	B	78,024	6r	B
82,128	1	E	24,444	6R	A	78,578	6R	C
82,456	1	E	25,408	1	E	78,663	4	E
82,618	1	E	25,886	8R	A	78,726	2	E
85,713	1	E	26,842	1	C	83,288	2	A
85,948	5	B	27,574	1	B	84,365	2	A
86,177	2u	C	27,826	6R	A	85,154	1	E
86,678	3	A	28,510	1u	E	85,514	3	A
87,170	1	C	29,147	1	E	86,287	7R	B
87,880	6R	B	29,458	1	C	87,053	6r	B
89,181	1	B	30,761	1	E	88,520	7b	A
89,439	1	E	30,866	1	E	88,825	2	A
89,577	1	E	33,312	4	A	90,844	2	B
90,094	4	A	33,863	1	E	91,933	4	A
90,660	1	E	34,227	7R	A	92,898	1	E
90,759	1	B	36,339	3	A	93,316	1	C
91,511	1	E	37,136	1	B	93,395	4	B
92,157	2	A	39,259	5	A	93,918	1	B
92,834	1	E	39,614	2b	E	94,014	2	A
93,354	1	E	40,443	6R	A	95,059	5r	B
93,486	1	C	41,052	6R	A	97,454	1	A
93,874	1	B	43,259	5	—2	97,892	4	A
94,341	3	B	45,473	1	E	98,013	4	A
95,004	6r	A	45,999	1	E	99,030	1	C
95,534	1	E	46,001	1b	E	99,711	6r	A

Tabelle 2 (Fortsetzung).

λ I. A.	Bemerk.	w. F.	λ I. A.	Bemerk.	w. F.	λ I. A.	Bemerk.	w. F.
3900,524	1	A	3953,863	1	E	4004,98	1	F
02,950	7r	B	55,366	2b	C	05,250	7b	B
03,903	3	A	55,962	1	C	06,314	2	B
06,484	5r	+ 2	56,461	4	A	06,631	1	A
06,752	1	A	56,682	6	A	06,768	1b	C
07,408	1	C	57,038	2b	A	07,233	1	g n E
07,938	3	+ 1	60,287	1	C	07,274	3	g n C
09,609	1	C	61,148	1	C	09,718	5	A
09,834	2	A	61,534	1	D	10,950	1	E
10,847	2	B	62,353	1b	C	11,416	1	C
13,635	2	A	63,119	2b	C	13,644	1b	C
14,273	1b	E	64,524	2	B	13,798	1	D
16,736	3	A	65,446	1	E	13,825	2	C
17,185	5	A	65,523	1	C	14,530	4	A
18,318	2	g n B	66,069	5	A	16,432	1	C
18,420	2	B	66,532	1u	F	17,096	1	C
18,645	4	A	66,626	5b	B	17,154	3	B
19,068	2	A	66,814	1	E	18,168	2b	Mn? C
20,201	6r	A	67,426	4	A	18,282	2b	C
20,849	1b	E	67,966	1	B	20,490	1	E
22,917	6R	A	69,263	7r	B	21,622	1	E
25,201	1b	E	69,633	1	A	21,872	5	o
25,650	2	C	70,261	1	C	24,104	1	C
25,945	3	B	70,394	2	A	24,745	2	C
26,001	1	E	71,328	4	A	26,441	1	C
27,925	6r	A	72,920	1	E	29,640	2b	C
28,095	1u	B	73,656	1	C	30,194	2	C
29,123	1	E	73,916	1	E	30,508	3b	C
29,215	1	E	74,394	1	C	31,243	1	E
30,304	7R	B	74,766	1	C	31,968	2	B
31,128	2	C	76,392	1	D	32,636	1	B
32,635	3	A	76,564	1	C	37,725	1b	d E
32,921	1	E	76,622	2	C	38,817	1b	D
33,607	2	B	76,866	1	C	40,646	1	A
35,817	4	-1	77,747	5	+ 1	41,288	1	C
37,334	2	A	78,466	1	C	43,901	2u	E
38,022	1u	E	81,106	1	E	44,617	2	A
40,044	1	C	81,776	3	A	45,139	1	E
40,885	4	A	83,964	5	A	45,822	8R	B
41,202	2b	C	85,394	1	B	46,629	1	E
42,383	1	E	86,178	3	A	47,315	1	C
42,446	3	A	89,861	2b	C	49,336	1	C
43,346	1	C	90,380	1	A	51,929	2	D
44,651	1	E	93,402	1	Ba? E	52,312	1	C
44,750	1	E	94,120	1	A	52,466	1	C
44,896	1	A	95,215	1b	E	52,664	1	1d D
45,123	1	B	95,312	1	Co? C	53,272	1b	C
47,004	2b	B	95,989	1	C	54,833	1	E
47,393	1	E	96,970	1	B	54,883	1	E
47,537	2	B	97,398	6	A	55,046	1	B
48,112	3b	C	98,059	5	A	57,356	1	C
48,779	4	A	4000,262	1b	C	58,230	2b	C
49,956	4	B	00,464	1	C	58,766	1	C
51,105	4	A	01,667	3	B	59,726	1	D
52,606	4	A	02,665	1	E	60,781	1	E
52,704	1	C	03,770	1	C	61,116	1b	E
53,158	2	A	04,836	1	C	61,958	1	E

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.
4062,451	4	A	4118,904	1	Co?	4170,046	1	E
63,295	2	C	19,400	1	C	70,906	2	A
63,604	8R	B	20,213	2	A	71,699	2	C
65,402	1	D	21,326	1	Co?	71,904	2	C
66,507	1	C	21,899	2	C	72,128	3	A
66,983	4	A	22,520	2	B	72,641	1b	C
67,279	3	A	23,736	1	E	72,748	2	A
67,987	5b	B	23,759	1	E	73,320	2	A
70,279	1	D	25,634	1	C	73,475	1	E
70,780	2b	B	25,886	1	C	73,925	2	A
71,748	7r	B	26,186	2b	A	74,917	2	A
72,518	1b	D	27,616	4	A	75,640	4	A
74,793	3	B	27,810	2	C	76,567	2b	C
75,940	1b	E	27,930	1	g?	77,598	2	A
76,226	1	C	31,601	1	E	78,048	1u	E
76,498	1	C	32,064	7	B	78,868	1	E
76,641	5	—1	32,905	3	A	81,759	6	A
76,812	1b	E	33,870	2b	C	82,385	2	A
78,362	3	A	34,343	1	B	82,790	2b	g n
79,248	2b	C	34,433	1	C	83,025	1b	E
79,847	2	A	34,684	5	—1	83,621	1	E
80,226	2b	A	36,526	1b	A	84,491	1U	E
80,886	1b	C	37,002	3	B	84,894	4	A
82,122	1b	C	39,934	1	C	87,052	6	B
83,554	1	C	40,441	1b	E	87,812	6	B
83,777	1b	C	41,862	1	D	91,446	6	+3
84,508	4	A	42,628	1U	C	91,678	2	B
85,012	2	A	43,420	5	A	94,903	1	C
85,314	3u	C	43,874	7	A	95,342	3b	C
87,102	1	C	44,625	1b	E	95,622	2	C
88,567	1	C	45,209	1	D	96,220	2	g coin
89,224	1	C	46,071	2	C	96,533	1	C
90,085	1	D	47,675	4	—1	96,672	1	E
90,984	1b	C	49,368	2b	A	98,268	1	D
91,562	1	C	50,277	2b	C	98,314	6	C
92,294	1b	C	51,957	1	C	98,645	2b	E
92,512	1	C	52,176	2	A	99,098	6	B
95,980	3	A	53,393	1	E	4200,922	2	C
96,118	1	D	53,920	4b	C	02,032	7r	A
97,096	1	D	54,109	1	C	02,755	1	C
98,189	3	C	54,504	4	A	03,570	1	C
4100,745	2	A	54,819	4b	B	03,953	1	E
01,272	1b	C	56,460	1	E	03,985	3	B
01,684	1	C	56,670	1	E	05,542	2b	C
04,135	2b	A	56,805	4	A	06,696	2	A
06,266	1	C	57,805	3b	D	07,127	2	A
06,437	1	C	58,810	2b	E	08,605	2b	A
07,499	5	B	60,561	1	C	10,362	6	A
09,072	1	C	61,080	1b	C	13,649	2	A
09,810	4	A	61,488	1	C	15,424	2	C
12,35	1u	F	63,676	1b	C	15,975	1	E
12,371	1	D	65,420	1b	C	16,185	4	A
12,980	2b	C	67,862	2	C	17,559	2b	A
14,454	4	B	67,960	1	C	19,364	5	A
14,957	1b	C	68,625	1b	C	20,343	2	A
17,872	1b	C	68,942	1b	D	22,225	5	A
18,555	6	+3	69,777	1b	C	24,172	3b	B

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.
4224,509	2b	C	4285,832	1	C	4384,682	1	A
25,464	4b	A	86,440	1	C	85,260	1	C
25,955	2	A	86,682	1	E	87,899	2	A
26,425	2	A	86,892	1b	D	88,422	2b	A
27,445	7	A	86,976	1b	C	89,251	2	A
29,515	1	g n	87,579	1	E	90,460	1	C
29,752	1	C	88,150	2	C	90,957	3	A
31,525	1	g n	88,962	1	C	95,288	2	C
31,700	1	E	90,384	2	C	95,514	1b	E
32,724	1	C	90,809	1	C	4400,350	1u	E
33,163	1	C	91,472	1	E	01,304	3	B
33,614	6	—1	92,293	1	C	01,447	2	C
35,953	8/	C	94,132	6	A	04,752	8r	B
37,163	2	C	94,939	1b	E	07,716	2	B
38,037	1	g n	98,043	2	A	08,420	4	B
38,828	4b	B	99,254	7	C	09,121	2	1 E
39,846	2	B	4300,828	1b	C	09,908	1	E
40,370	2	C	02,191	2	C	10,717	2u	E
41,112	1	C	04,548	1	C	14,739	2	E
42,588	1	C	05,458	2	B	15,127	8r	A
42,728	2	C	07,910	8r	B	18,432	1u	C
43,368	2	C	09,041	2	A	19,534	2u	E
43,786	1b	E	09,382	2	A	22,570	4	A
44,418	1b	E	10,776	1	C	22,882	1u	E
45,258	2	A	11,526	1	E	23,145	1	C
45,875	1	E	15,092	5	+ 3	23,858	2	1 E
46,089	2	A	21,708	2	C	24,194	1	C
47,440	5b	A	24,961	1	C	25,662	1	C
48,224	2	C	25,770	9r	A	27,313	5	—1
50,134	7	B	26,762	2	C	30,197	2	B
50,791	8	B	27,100	2	C	30,622	4	A
54,338	2	Fe, Cr	30,962	1	E	32,575	2	B
54,938	1	C	37,052	5	A	33,222	2b	C
55,499	1	C	38,270	2	C	33,808	2b	D
55,852	1	C	43,278	2	C	35,154	2	B
56,212	2b	g n	43,704	2	C	36,931	2	B
58,386	1b	g n	46,561	2	C	38,355	2	B
58,611	1	C	47,239	1	E	39,643	1	E
58,950	1	C	47,854	1b	C	39,886	2	B
59,988	2	E	48,946	1	C	40,479	1u	E
60,135	2	g?	51,553	3	C	40,840	1	E
60,489	10	C	52,740	4	—1	40,972	2	E
64,208	2	C	58,506	2	C	41,963	1	E
65,256	2b	C	60,813	1	E	42,349	5	A
66,968	2	A	65,902	1	C	42,838	2	A
67,831	2	B	67,584	2	B	43,199	3	A
68,752	2	C	67,910	1	B	45,426	1	E
71,171	7	B	69,777	3	A	46,853	2b	B
71,764	8r	A	71,558	1	E	47,137	2	Mn?
74,801	2	Fe, Cr	72,994	1	C	47,727	5	A
76,070	1b	C	73,568	2	B	50,324	2	B
78,128	1	D	74,495	1	C	54,387	3	A
78,228	1	C	75,934	5	o	54,674	1	C
79,480	1	C	76,782	1	B	55,037	2b	Fe, Mn
79,872	2	C	77,796	1	C	56,335	1	B
82,406	6	—2	82,777	2	B	56,904	1	C
85,448	2	A	83,548	10 R	C	58,101	2	C

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.
4458,760	1	E	4541,332	1	E	4638,020	4	B
59,128	5	A	42,422	2	C	43,467	3	A
61,205	2	C	42,720	1	E	47,440	4	+ 1
61,658	4	A	47,027	2	B	54,502	4	B
62,011	3b	Fe, Mn	47,855	3	+ 2	54,637	3b	C
64,773	2	B	49,477	2	B	57,598	1	C
66,183	1	E	50,824	2	v	61,539	2u	E
66,557	5	+ 1	52,551	2	B	61,978	2	C
66,939	2	E	54,467	1	E	63,185	1	E
69,390	4b	A	55,904	1	C	67,460	4	B
72,713	2	B	56,128	3	A	68,153	4	A
76,023	7	B	56,941	1	C	69,184	3	B
79,608	2	C	58,110	1	E	73,171	3	A
80,143	2	B	60,114	2u	C	78,856	5	+ 1
81,621	2	B	64,715	1	E	79,229	1	E
82,176	3	B	64,832	1	C	80,302	2	C
82,262	4	B	65,324	2u	C	80,475	1	E
82,750	2	C	65,684	2	C	81,46	1	F
84,238	3	B	66,525	2	C	82,110	1u	E
85,674	2u	B	66,990	1	E	83,566	2	A
88,134	2u	C	68,789	1	C	87,394	1	C
88,920	2	C	68,842	1	C	88,208	1u	E
89,744	3	B	74,240	1	C	89,497	1	E
90,088	2	Fe, Mn	74,730	2	B	90,145	2	C
90,768	2u	C	79,344	1u	E	91,416	4	- 1
92,693	1u	E	79,825	1	E	4700,201	2b	E
94,571	5	- 1	80,602	1	D	01,051	1	E
95,386	1u	E	81,529	2	B	04,955	3	g n
95,586	1u	E	83,843	2	C	05,460	1	E
95,965	1u	E	84,732	1	E	07,287	5	- 1
4502,592	1	C	84,826	2	C	07,485	2	B
04,846	2	C	87,136	2	C	08,972	1	C
08,287	2	A	92,658	4	o	09,091	2	B
14,190	2	A	94,959	2	g coin	10,283	3	A
15,337	1	E	95,368	2	B	11,478	1u	E
17,530	2	B	96,062	2b	C	12,104	1	E
19,578	1	E	98,138	2b	B	14,074	1u	E
20,238	2	C	99,903	2U	E	14,182	1u	E
21,841	1	E	4600,939	1	B	14,367	1u	E
22,530	1	C	02,009	2	A	21,000	1	C
22,636	1	C	02,946	4	- 1	25,94	1u	F
23,399	2b	C	03,956	1	E	26,165	1u	E
24,103	2	E	04,596	2u	C	27,410	2	d
25,154	3b	A	05,246	2	g coin	28,549	2	B
25,875	1	E	07,665	4	A	29,016	1	C
26,567	2	C	11,290	4b	A	29,699	1u	E
27,796	1	C	13,217	3	B	30,90	1u	F
28,239	2	E	14,214	1	E	31,488	1	C
28,624	7	+ 2	15,568	2b	E	33,504	3	B
29,562	1	C	18,763	2	A	34,101	1	C
29,684	2	B	19,295	4	A	35,844	2	B
31,155	5	o	25,061	4	B	36,788	5	+ 2
31,44	1	F	29,327	1	E	37,632	1	C
31,642	2	C	30,128	3	B	38,205	1	E
33,143	1u	g?	32,919	3	B	40,344	1	C
37,684	1u	C	35,853	2	C	41,092	1	D
38,764	1	D	37,522	4	A	41,533	3	A



Tabelle 2 (Fortsetzung).

λ I. A.	Bemerk.	w. F.	λ I. A.	Bemerk.	w. F.	λ I. A.	Bemerk.	w. F.
4745,12	1	F	4878,226	5	+ 1	5022,255	4	A
45,804	3b	A	81,722	2	C	27,144	2u	C
49,93	1	F	82,168	2	D	27,212	1	E
51,10	1	F	85,443	2	B	28,135	2	B
55,86	1	F	86,342	1	E	29,623	1	C
56,10	1	F	88,651	1b	E	32,846	1	E
57,581	2	A	90,770	7	A	39,266	2b	g coin
59,98	1u	F	91,510	9	B	40,902	2u	B
65,485	1u	E	4903,325	5	o	41,079	3	A
68,334	1	C	07,745	1	E	41,763	4	A
68,397	1	E	09,397	1b	E	48,454	2	C
71,703	1	E	10,032	2	C	49,830	5	+ 3
72,818	3	B	10,325	1b	E	51,643	4	A
76,075	1	E	10,567	1b	E	65,016	3b	B
76,34	1u	F	15,605	1	E	65,201	2	C
79,438	1	C	19,008	8	+ 1	67,162	1	C
85,963	1	E	20,521	10	B	68,784	4	A
86,810	3	A	24,775	3	B	74,750	2b	B
87,84	1	F	27,875	1u	E	79,002	1u	E
88,761	2	B	30,331	1	E	79,228	3	B
89,655	3	- 2	33,348	1u	.	79,742	3	A
91,250	1	D	34,023	1u	E	83,344	4	o
98,269	1	C	38,183	1	E	90,787	3u	E
98,736	1	E	38,828	5	B	96,992	3b	C
99,412	1	C	39,253	1	E	98,594	2	C
99,891	1	E	39,689	3	A	98,706	4	B
4800,14	1	F	46,401	2	C	5106,441	1b	E
00,652	2	C	50,121	1	E	07,454	3	A
01,01	1	F	52,646	1u	E	07,645	4	A
02,887	2	B	57,311	7	C	09,662	1	E
04,529	1	E	57,612	10	D	10,414	4	- 1
07,729	1	C	66,104	5	o	15,260	1	E
08,155	1	E	67,890	2	C	21,646	2u	E
08,69	1u	F	68,709	1	E	22,150	1	g ?
09,14	1	F	69,942	2b	C	23,727	4	B
09,94	1	F	70,496	2	C	25,137	2b	A
11,04	1	F	72,108	1	E	27,364	3	o
13,11	1	F	73,112	2	B	31,477	2	B
17,784	1	E	78,614	2	C	33,676	5b	C
24,162	1	D	82,524	4b	A	37,394	3	B
32,732	2	E	83,274	3b	A	39,269	6	B
34,511	1	E	83,858	4b	C	39,481	8	C
35,866	2	C	85,267	3	B	41,750	2	B
38,519	2u	C	85,562	3	B	42,540	3b	D
39,546	2	C	88,970	2	D	42,934	3	B
40,329	1u	E	91,288	2	C	48,061	2b	E
42,78	1u	F	94,133	3	B	48,260	2b	g coin
43,156	2	C	5001,881	5	o	50,845	4	A
44,016	2	C	02,815	2	C	51,916	3	A
45,656	2	D	05,729	4	B	59,066	2b	E
48,898	1	E	06,134	5	A	62,312	5b	C
54,89	1u	F	07,312	2u	D	65,432	2b	C
55,688	2	D	10,852	1	E	66,288	3	A
59,757	5	- 1	12,073	4	o	67,492	8	o
63,655	2	E	14,960	4	A	68,904	3	C
71,333	8	B	18,437	2	B	69,029	2	g coin
72,154	6	C	21,894	1	E	71,601	7	B

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.
5187,922	2	E	5263,321	5	A	5339,949	3	A
91,475	7	+2	63,874	1	E	41,031	5	C
92,364	8	+1	66,569	8	o	43,460	1	E
94,950	5	B	68,630	1	E	53,386	2	C
95,472	4b	B	69,538	10	A	60,753	1	E
96,100	2b	g coin	70,357	8	B	62,744	1	E
98,717	4	B	73,178	3	B	64,859	3u	D
98,843	1	E	73,379	2	A	65,403	2	B
5202,342	5	B	76,012	1	E	67,455	3b	C
04,585	2	Fe, Cr	78,31	1	F	69,900	4b	B
08,610	4	B	80,067	1	E	71,496	7	+1
15,195	4	A	80,304	1	D	73,704	1	E
16,277	5	B	81,804	5	A	79,578	2	C
17,405	4	B	83,634	7	A	83,366	5b	A
23,191	1	E	86,805	1	E	86,341	1	E
25,533	2	D	88,533	2	C	89,463	2	E
26,876	5	B	89,09	1	F	91,493	1	E
27,187	8	B	93,973	1	E	91,643	1	E
28,408	1u	E	98,789	1	E	93,185	4	C
29,84	2	g coin	5302,315	5	o	97,135	6	B
30,352	2	g coin	07,362	2	B	98,285	1	E
32,954	8	-3	16,620	1	D	5400,504	2b	D
35,392	2	A	17,394	1	D	03,823	1	C
36,189	1	E	20,048	1	E	04,131	3b	C
42,495	3	A	21,106	1	C	05,780	6	o
43,798	1	E	22,049	2	E	09,125	1b	E
47,052	2	C	23,210	1	E	10,900	3b	D
50,212	1	C	24,196	6	o	15,189	4b	D
50,650	3	A	26,154	1	E	18,842	1	E
51,971	1	C	28,044	7	A	21,543	1	E
53,479	2	C	28,539	4	C	24,057	4b	C
54,956	2	A	30,000	2	E	26,367	1	E
59,007	1	E	32,673	1	E	29,701	6	C
59,747	1	E	32,906	2	B	34,527	6	o

## Mangan.

2593,732	6	A	4033,072	7	B	4455,320	2u	C
2794,819	5r	C	34,489	7	A	55,827	2u	C
98,268	5r	B	35,729	1b	A	57,555	2	C
2801,082	5r	A	41,366	4	A	58,268	2	B
2933,052	4	B	48,758	2	B	61,096	1	D
39,307	4	A	55,555	2u	C	64,684	2	B
3228,099	2	A	58,937	1	C	70,141	2	C
39,726	3	A	79,424	1	C	98,903	2	A
36,785	4	C	82,947	2	C	4502,219	2	B
43,788	2	B	83,638	1	A	4727,464	1u	C
48,520	2	A	4235,143	2	C	54,047	5	-1
56,142	2	A	35,289	2	C	61,528	2	C
58,423	2	g n	39,728	2	A	62,373	4	A
3441,995	2	C	65,918	1	C	65,803	2	B
3548,024	4	C	81,096	1	D	66,422	3	A
3623,794	4u	C	4436,357	2	A	83,434	4	A
3823,514	2	A	51,502	2	A	4823,524	4	+2
4039,759	8	B	53,011	1	C			

Tabelle 2 (Fortsetzung).

## Nickel.

$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.	$\lambda$ I. A.	Bemerk.	w. F.
3002,488	2	B	3250,770	2	C	3458,465	3	A
03,624	2	C	3315,670	2	C	61,656	3	C
12,004	2	C	69,555	5	C	92,960	4	C
37,934	2	C	80,578	3	B	3515,056	2	C
50,820	3	A	91,051	2	A	24,537	4	A
3101,558	3	A	92,992	3	C	66,377	2	C
01,878	2	A	3446,262	3	A	3619,392	3	C
3232,944	2	A						

## Verschiedene Elemente.

2795,542	4	Mg	A	3933,663	2	Ca	C	4351,769	2	Cr	D
3247,554	7	Cu	C	68,472	2	Ca	C	4646,172	1	Cr	C
73,905	7	Cu	B	4226,732	1	Ca	A	5105,547	2	Cu	C
3578,686	4	Cr	C	4289,724	2	Cr	C	5206,040	2	Cr	D
93,485	5	Cr	B	4344,513	1	Cr	C	08,429	2	Cr	C
3605,330	3	Cr	C								

## Anmerkungen zu den Tabellen.

- 1) Dies ist eine wirkliche Linie, welche praktisch zusammenfällt mit einem Geist von 2739,551.
- 2) 2761,788 ist am negativen Pol umgekehrt; 2761,809 ist etwas verstärkt.
- 3) 2772,083 hat in allen Teilen des Bogens den gleichen Charakter; 2772,112 ist am negativen Pol umgekehrt.
- 4) Auf einer Platte ist diese Linie umgekehrt, der rote Rand ist stärker.
- 5) Diese Linie liegt in der Umkehrung von 2994,434. Sie ist vielleicht der violette Rand einer sehr starken breit umgekehrten Linie.
- 6) Diese Linie wurde mit der folgenden, auf drei Platten als einfache Linie 3019,190 gemessen; sie ist aber sicher doppelt.
- 7) Diese breit umgekehrten Linien fallen übereinander, auch auf den besten Platten; daher sind die Wellenlängen unsicher.
- 8) Die Deutung dieser Gruppe von Linien ist vielleicht nicht sicher. Die Deutung früherer Beobachter ist nicht richtig.
- 9) Frühere Beobachter haben diese Linie zu Fe gerechnet, aber sie gehört wahrscheinlich ausschließlich zu Ni.
- 10) Diese beiden Linien fallen auf den meisten Platten übereinander, wodurch ihre Deutung erschwert ist; vielleicht sind die Wellenlängen nicht ganz sicher.

- <sup>11)</sup> Geister einer vorhergehenden und einer folgenden Linie fallen an diese Stelle; vielleicht liegt dort keine besondere Linie.
- <sup>12)</sup> Kayser gibt diese Linie als doppelt: 3214,01 und 3214,06. Es ist entweder eine umgekehrte Linie oder ein Paar verbreiteter Linien.
- <sup>13)</sup> Dieses Paar wurde dreimal als einfache Linie gemessen, 3214,406. Vielleicht ist es eine sehr feine Umkehrung, die aber viel schwächer wäre, als irgend eine andere beobachtete Umkehrung.
- <sup>14)</sup> Diese Linie ist in Wahrheit ein ungleiches Paar oder eine ungleichmäßig umgekehrte Linie.
- <sup>15)</sup> Dieses Paar wurde dreimal als einfache Linie 3497,115 gemessen.
- <sup>16)</sup> Diese Linien sind wahrscheinlich Verunreinigungen; aber es gelang nicht, ihren Ursprung aufzufinden.
- <sup>17)</sup> Diese Linie wurde einmal als doppelt gemessen: 3585,295, 3585,343; wahrscheinlich ist es aber eine umgekehrte Linie.
- <sup>18)</sup> Diese Linie wurde dreimal als umgekehrte Linie aufgefaßt, 3743,364; es ist aber wahrscheinlich ein Paar.

Diese Untersuchung wurde ermöglicht durch eine Bewilligung aus der Martin Kellogg Fellowship des Lick-Observatoriums, Univ. Calif.

### Anmerkungen.

- 1) *Astrophys. Journ.* **32.** 215; **33.** 85.
- 2) *Journ. de physique*, Mars 1908; *Astrophys. Journ.* **28.** 169.
- 3) *Ann. d. Phys.* (4) **30.** 819, **36.** 1071.
- 4) *Proc. Physic. Soc.* **23.** 233.
- 5) Unter „Stücken“ verstehe ich Teile der Platte, die in einem Stück gemessen wurden.
- 6) *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **11.** 1.
- 7) *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **11.** 305.
- 8) *C. R.* **144.** 1101.
- 9) Kilby, *Astrophys. Journ.* **30.** 243.
- 10) St. John, *Astrophys. Journ.* **32.** 36.

Marseille, Februar 1913.

(Eingegangen am 11. Februar 1913.)

## Referate.

## Bücherbesprechungen.

**H. Lehmann.** Die Kinematographie, ihre Grundlagen und ihre Anwendungen. 118 Seiten mit 69 zum Teil neuen Abbildungen im Text und auf 2 Tafeln. Leipzig 1911, B. G. Teubner.

Der Berichterstatter möchte diese kleine Schrift als vorbildlich für knappe, streng wissenschaftliche und dabei doch für weitere Kreise bestimmte Darstellung eines Sondergebietes bezeichnen. Die für fast alle Disziplinen der Wissenschaft und der Technik wichtige Kinematographie erfährt eine erschöpfende Behandlung in historischer, in physiologisch-psychologischer und in optisch-technischer Richtung. Besonders dankenswert ist es, daß der Verf. in ausführlicher klarer Darstellung die Unzulänglichkeit der alten rein physiologischen Verschmelzungstheorie des lebenden Lichtbildes nachweist. Die Schilderungen der Ultrakinematographie werden bei jedem Leser lebhaftes Bedauern darüber erregen, daß bei uns bisher nur an vereinzelten Stellen, wie z. B. im Cranzschen Institut zu Charlottenburg, die notwendigen Hilfsmittel und Einrichtungen geschaffen worden sind, und daß wir kein dem Institut Marey in Boulogne entsprechendes Laboratorium haben, das sich mit ultrakinematographischen Studien über physikalische, physiologische und biologische Probleme befaßt.

Karl Schaum.

**F. Paul Liesegang.** Handbuch der praktischen Kinematographie. 3. Auflage. 481 Seiten mit 231 Abbildungen. Düsseldorf 1912, Ed. Liesegang.

Entsprechend den großen Fortschritten, welche die Kinematographie in den letzten Jahren gemacht hat, ist die Neuauflage gegenüber den älteren Ausgaben erheblich vermehrt worden; in erster Linie sind die Abschnitte über Mikro-, Ultrarapid- und Röntgen-Kinematographie zu nennen, ferner das Kapitel über Kinematographen mit „optischem Ausgleich“, bei denen bei kontinuierlicher Filmverschiebung das Bild optisch stationär gemacht wird. Neu sind auch die Ausführungen über stereoskopische Kinematographie, über kinematographische Doppelapparate und über Kinematographie in natürlichen Farben. Im übrigen wird die gesamte mechanische und optische Einrichtung der Serienapparate mit der von den früheren Auflagen her bekannten Gründlichkeit besprochen. Daß dem schönen und außerordentlich reichhaltigen Werk auch eine sorgfältig bearbeitete Literaturzusammenstellung beigegeben ist, mag noch besonders hervorgehoben werden.

Karl Schaum.

**K. W. Wolf-Czapek.** Die Kinematographie. 136 Seiten mit 46 Abb. 2. Aufl. Berlin 1911, Union Deutsche Verlagsgesellschaft.

Der Verf. hat es verstanden, seine Monographie bei großer Kürze erstaunlich reichhaltig zu gestalten, ohne die Klarheit zu beeinträchtigen. Die neuesten Fortschritte sind berücksichtigt; daß dabei einer vom Berichterstatter gelegentlich der Besprechung der ersten Auflage geäußerten Anregung entsprochen wurde, sei mit besonderem Dank erwähnt.

Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

# **Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie**

---

XII. Band.

1913.

Heft 7.

---

## **Das Bandenspektrum des Baryumfluorids im elektrischen Bogen, sowie die Baryumlinien von 7059 bis 8200 A.-E.**

Von

Hans George.

(Auszug aus der Bonner Dissertation.)

---

### **Die Herstellung des leuchtenden Dampfes, der Spektralphotographien und die Meßmethode.**

Die von mir ausgeführten Untersuchungen wurden mit Hilfe eines großen Rowlandschen Konkavgitters gemacht. Es hat 20000 Linien pro Inch (1 Inch = 2,54 cm) und 6,34 m Krümmungsradius. Seine Dispersion ist so groß, daß zwei Linien, deren Wellenlängen sich um 1 A.-E. unterscheiden, in II. Ordnung photographiert auf der Platte einen Abstand von ungefähr 0,98 cm haben. Die photographischen Platten waren 50 cm lang. Die Art der Aufstellung des Gitters entspricht der von Abney gegebenen Anweisung.<sup>1)</sup>

Zur Erzeugung des leuchtenden Baryumfluoriddampfes benutzte ich den galvanischen Lichtbogen zwischen zwei Kohlenstäben. Nach längerem Ausprobieren fand ich folgende Anordnung als die beste. Ich versah zwei homogene Kohlestäbe von 14 mm Dicke mit einer Bohrung von 12 mm Breite und füllte beide mit Baryumfluorid. Dieses bezog ich von E. Merck in Darmstadt. Die beiden so präparierten Kohlen spannte ich dann in eine Bogenlampe, die in bequemster Weise mit der Hand reguliert werden konnte. Sie stand während der Aufnahme in einem Blechkasten, aus dem durch eine kleine runde Öffnung von 5 cm Durchmesser das Licht austrat. Die Baryumfluoriddämpfe wurden durch einen Elektroventilator abgesaugt. Den Strom zu den Aufnahmen entnahm ich der städtischen Leitung (220 Volt). Bei 2,5 Ampere Stromstärke brannte der Bogen

am ruhigsten, und ich konnte ihn 5 cm auseinanderziehen, ohne daß er erlosch. Das Licht war ein sehr helles Gelbgrün. Um störende Kohlebanden zu vermeiden, habe ich auch teilweise das  $\text{BaF}_2$  in Kupferrohre gefüllt und diese in die Bogenlampe eingespannt.

Photographiert wurden die starken grünen Banden in II. Ordnung, von 5500—9000 A.-E. in I. Ordnung. Die violetten und ultravioletten Strahlen des überlagernden Spektrums II. und III. Ordnung absorbierte ich mittels eines Lichtfilters, das direkt vor den Spalt gestellt wurde. Als solches diente eine Kaliumbichromatlösung von passender Konzentration in einem ungefähr 3 mm breiten parallelwandigen Glasgefäß. Vor diesem Filter stand noch eine Quarzlinse, und zwar in der Mitte von Spalt und Lichtquelle, so daß beide Entfernungen gleich der doppelten Brennweite der Linse waren. Auf den Spalt wurde dadurch das scharfe Bild der Lichtquelle projiziert.

Für die Aufnahmen des grünen Spektrums benutzte ich meistens Dr. Schleußners orthochromatische Platten, weil sie sehr empfindlich sind und sich bei rotem Licht entwickeln lassen. Da sie jedoch nur bis 5800 A.-E. brauchbar sind, sensibilisierte ich mir für den roten und ultraroten Teil des Spektrums die Platten selbst. Ich benutzte zu diesem Zwecke folgendes Bad, dessen Zusammenstellung ich Herrn Dr. Kevin Burns von der Lick-Sternwarte in Kalifornien verdanke. Die Farbstoffe sind Lösungen in 98%igem Alkohol im Verhältnis 1:2000. Da sie sich zum Teil sehr schwer auflösen, muß man den Alkohol bis zum Sieden erhitzen.

	Grün, empfindlich bis ungefähr 6200 A.-E.	Rot und Ultrarot 6000—9000 A.-E.
Aqua destillata . . . . .	125 ccm	125 ccm
Alkohol 95% . . . . .	90—95 „	90—95 „
Pinaverdol . . . . .	3,2 „	2,1 „
Homocol . . . . .	2,1 „	2,1 „
Dicyanin . . . . .	—	3 „
Pinacyanol . . . . .	2,7 „	2,7 „
Ammoniak . . . . .	16 „	8 „

In dem nach dieser Vorschrift angesetzten Bad wurden gewöhnliche Schleußnerplatten 5 Minuten in vollkommener Dunkelheit unter stetem Hin- und Herschwenken gebadet. Dann spülte ich sie in 95%igem Alkohol 1 Minute ab und ließ sie rasch vor einem

Ventilator trocknen. Nach diesem waren die Platten sofort gebrauchsfertig. Das angesetzte Bad hält sich ungefähr 8 Tage, die präparierten Platten dagegen nur 2 Tage. In dem ultraroten Teil des Spektrums setzte ich für jede Aufnahme ein neues Bad an. Von großem Einfluß habe ich schließlich noch die Temperatur des Bades gefunden. Die Platten wurden am empfindlichsten, wenn seine Temperatur  $20^{\circ}$  C betrug. Vor Staub muß man sich während des Sensibilisierens sehr hüten, da er auf den Platten leicht dunkle Flecken verursacht.

Wegen ihrer großen Rotempfindlichkeit mußten sowohl die für Grün als auch die für Rot präparierten Platten im Dunkeln in die Kassette eingesetzt und nach der Aufnahme entwickelt werden. Zum Hervorrufen des Bildes diente Agfa Rodinal. In der Verdünnung 1:15 benutzt, erhielt ich nach 5 Minuten schöne glasklare Spektrogramme. Eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron nahm ich stets zum Fixieren.

Die von Kayser angegebene und von Wolz in Bonn konstruierte Teilmaschine des physikalischen Institutes benutzte ich zum Ausmessen meiner Spektrogramme. Die Ganghöhe der Schraube beträgt 0,33 mm, und man kann noch  $\frac{1}{1000}$  dieser Größe ablesen. Sämtliche Einstellungen geschahen mit dem Fadenkreuz des 10 mal vergrößernden Mikroskopes bei diffusem Tageslicht. Gemessen wurde nach der von Herrn Prof. Kayser<sup>2)</sup> angegebenen Methode. Zur Erzielung größerer Genauigkeit und Eliminierung des kleinen Fehlers der Schraube ist jede unabhängige Messung das Mittel aus vier Einstellungen. Im Ultraroten benutzte ich als Normalen Eisenlinien II. Ordnung. Dies war statthaft, da nach früheren Untersuchungen für dieses Gitter die Koinzidenz einer Linie II. Ordnung so weit geht, daß die Abweichung innerhalb der Fehlergrenze fällt. Als Normalen dienten bei sämtlichen Messungen die durch den Beschluß des letzten Kongresses der International Union for cooperation in solar research festgelegten „internationalen Normalen“.

### **Strukturverhältnisse und Bezeichnungen bei Bandenspektren.**

Bevor ich zur Besprechung der gefundenen  $\text{BaF}_2$ -Banden übergehe, soll die dabei anzuwendende Nomenklatur angegeben werden. Bekanntlich unterscheidet man außer den kontinuierlichen und den Linienspektren noch eine dritte Art, die man Banden nennt. Kirchhoff



und Plücker fanden bereits diese Art von Spektra, aber erst in den letzten Jahrzehnten hat man begonnen, sich eingehender mit ihnen zu beschäftigen, so daß eine Zusammenstellung der bei Banden üblichen Bezeichnungen nicht überflüssig erscheint.

Untersucht man eine Bande mit einem Spektroskop von schwacher Dispersion, so sieht sie wie ein Teil eines kontinuierlichen Spektrums aus. Beobachtet man dagegen bei starker Dispersion, so zeigt sich, daß das vorher scheinbar kontinuierliche Spektrum aus einer großen Zahl von Linien besteht, die eine sofort ins Auge fallende Gruppierung aufweisen. Alle diese Linien scheinen nämlich von einer, die man die Kante oder den Kopf der Bande nennt, auszugehen; denn die Abstände der an der Kante dicht gedrängt liegenden Linien nehmen zuerst rasch, dann langsamer zu und scheinen häufig nach einer gewissen Entfernung vom Kopfe konstant zu werden. Je nachdem diese Abstände nach längeren oder kürzeren Wellenlängen hin wachsen, sagt man, die Bande läuft nach Rot oder Violett. Meistens pflegt die Intensität von dem Kopfe aus schwächer und schwächer zu werden, so daß eine deutliche Schattierung entsteht. Man spricht deshalb von nach Rot und Violett abgeschattigten Banden.

Das gesetzmäßige Wachsen des Linienabstandes drückte Deslandres durch folgende einfache Formel aus:

$$\frac{1}{\lambda} = a + b n^2.$$

$a$  und  $b$  sind zwei für die betreffende Bande charakteristische Konstanten, während  $n$  die Reihe der ganzen Zahlen durchläuft. Man beginnt mit dem Kopfe und gibt ihm die Ordnungszahl  $n = 0$ . Die durch eine solche Formel vereinigten Linien nennt man eine Linienserie. Häufig geht von dem Kopfe nun nicht eine solche Linienserie aus, sondern man findet zwei, drei und noch mehr. Die entstehenden komplizierten Verhältnisse werden dadurch etwas vereinfacht, daß meistens die Intensität einer dieser Serien überwiegt, so daß durch sie das Bild der betreffenden Bande im wesentlichen bestimmt wird.

Häufig liegen die Linien der Bandenspektra so dicht zusammen, daß ihre Trennung selbst mit unseren größten Konkavgittern unmöglich ist. Solche „unaufgelösten Banden“ sind auch die von mir untersuchten des Baryumfluorids. Jede Wellenlänge, die ich in den Tabellen

angebe, ist die eines Bandenkopfes. Daß aber von diesen Linien-serien ausgehen, kann man auf meinen Spektrogrammen sehen, um so deutlicher natürlich, je weiter man sich von einem Kopfe entfernt, weil damit der Linienabstand größer wird.

Die Bandenspektren besitzen in der Regel eine große Anzahl solcher Einzelbanden, die wieder gesetzmäßig gelagert sind und Bandengruppen bilden. Die Köpfe der Einzelbanden sind in einer solchen Gruppe ähnlich angeordnet, wie die Linien einer einzelnen Bande, d. h., nach einer Richtung hin wächst der Abstand der Einzelköpfe nach dem Gesetz

$$\frac{1}{\lambda} = a + n^2 b,$$

und je nachdem der Abstand nach Rot oder nach Violett zunimmt, sagt man, die Bandengruppe verlaufe nach Rot oder Violett. Eine derartig gebaute Gruppe, in der noch zwischen den Einzelköpfen eine regelmäßige Abschattierung der Einzelbanden sichtbar ist, macht den Eindruck einer seitlich beleuchteten kannelierten Säule, und man nennt sie daher häufig kanneliertes Spektrum.

Bei den Bandengruppen ist die Intensitätsverteilung wesentlich unregelmäßiger, als bei den meisten Einzelbanden. Es kommt ebenso oft vor, daß in der Gruppe die Einzelkanten an Helligkeit abnehmen in derselben Richtung, in der der Abstand zunimmt, — dann verläuft die Gruppe nach derselben Richtung, in der sie abgeschattiert ist, — wie das Umgekehrte, daß nämlich die Einzelkanten heller werden mit wachsendem Abstand, — dann ist der Verlauf der Bande entgegengesetzt der Abschattierung. Man findet auch nicht selten, daß in der Richtung des Verlaufs der Bande die Intensität zuerst wächst, dann wieder abnimmt, bei geringer Dispersion hat man dann eine nach beiden Seiten abgeschattierte Bande. Auch sind Fälle bekannt, in denen innerhalb einer Bandengruppe die Intensität wiederholt ab- und zunimmt. Es ist klar, daß bei solchen Gruppen eine Angabe der Abschattierung entweder überhaupt unmöglich, oder wertlos ist; nur die Angabe des Verlaufs der Bandengruppe ist charakteristisch für ihre Struktur.

Wie die Einzelbande sollte die Bandengruppe mit einem bestimmten Kopfe,  $n = 0$  in der Formel, beginnen und ins Unendliche laufen. Das ist indessen sehr selten der Fall. Selbst bei denjenigen Gruppen, die in derselben Richtung abgeschattiert sind, in

der sie verlaufen, zeigt in der Regel die Rechnung, daß man für die erste und stärkste Kante, den wahren Kopf, eine endliche Zahl  $n$  einsetzen muß, um die ganze Bandengruppe richtig darzustellen. In solchen Fällen, wo die letzten Glieder sehr lichtschwach sind, kann man oft bei längerer Exposition noch weitere Glieder am Ende auftauchen sehen. Aber das ist nur ein seltener Fall; meist endet die Bandengruppe mit einem ziemlich starken Gliede plötzlich, sie läuft nicht ins Unendliche.

Ist die Abschattierung der Bande entgegengesetzt ihrem Verlauf, so wird die Bande außerordentlich schwach beginnen, und es hängt von der Expositionszeit ab, wo man ihren Anfang sieht, während sie dann allmählich stärker wird und auch wieder plötzlich endigen kann, in diesem Falle also mit der stärksten Kante. Diese ist dann aber nicht der Kopf der Bandengruppe, sondern ihr letztes Glied, der Kopf liegt irgendwo im Gebiet der geringen Intensität. Für die Aufstellung einer Gleichung für die Serie ist es dann jedoch bequemer von dieser hellsten Kante auszugehen, sie rechnerisch als Kopf der Gruppe zu behandeln.

Die Verhältnisse und das Aussehen der Bandengruppen werden noch dadurch verwickelter, daß die Einzelbanden nach derselben Richtung verlaufen und abschattiert sein können, wie die Bandengruppe, oder nicht. Denken wir uns etwa eine Bandengruppe, die nach Violett verläuft und abschattiert ist, während nach Rot die Einzelbanden verlaufen und abschattiert sind. Dann wird von Rot ausgehend vor der Hauptkante der Gruppe die ganze Linienserie der ersten Einzelbande liegen und auch noch Teile der weiteren. Wir erhalten also vor der Hauptkante eine Abschattierung nach Rot durch die Einzelbanden, eine solche nach Violett durch die Gruppe. Sind die Einzelbanden lang, die Bandengruppe kurz, so erhalten wir bei geringer Dispersion ein nach beiden Seiten abschattiertes Band.

Betrachten wir noch den Fall, daß die Gruppe nach Violett verläuft, nach Rot abschattiert ist, und daß die Einzelbanden auch nach Rot abschattiert sind; dann sind die ersten Kanten der Gruppe schon schwer zu sehen, weil sie sehr lichtschwach sind; sie werden aber völlig verdeckt durch die Einzelserien der folgenden stärkeren Banden. Eine solche Bande besteht dann anfangs aus einem Gewirr von Linien, aus denen sich erst allmählich, wenn man nach Violett fortschreitet, die stärker werdenden Kanten der Einzelbanden heraus-

heben, so daß sie gemessen werden können. Dieser Fall tritt z. B. bei den gleich zu erwähnenden Bandengruppen *B* und *C'* des Baryumfluorids auf.

Man muß also bei Bandengruppen folgende Fälle unterscheiden:

Die Bandengruppe		Die Einzelbanden sind abschattiert und verlaufen nach
verläuft nach	ist abschattiert nach	
1. Rot	Rot	Rot
2. Rot	Violett	Rot
3. Rot	Rot	Violett
4. Rot	Violett	Violett
5. Violett	Rot	Rot
6. Violett	Violett	Rot
7. Violett	Rot	Violett
8. Violett	Violett	Violett

Das Aussehen jeder Bandengruppe wird noch wesentlich beeinflusst durch die Länge der von den Kanten ausgehenden Einzelbanden. Man hat deshalb mindestens 16 Fälle bei Bandengruppen zu unterscheiden, die sich dadurch ergeben, daß die acht in der Tabelle angeführten Gruppen sehr lange oder aber kurze Einzelbanden besitzen können.

Man erkennt aus den paar ausführlich besprochenen Beispielen, wie außerordentlich wechselnd das Aussehen von Bandengruppen sein kann, und daß durch den Ausspruch, die Bande sei nach Rot oder nach Violett, oder nach beiden Seiten abschattiert, gar nichts über ihre wahre Struktur gesagt ist, da das gleiche Aussehen auf verschiedene Weise hervorgebracht werden kann.

Noch verwickelter werden die Verhältnisse dadurch, daß sich häufig mehrere Bandengruppen übereinander lagern, oder präziser gesagt: wie in der Einzelbande nicht nur eine Linienserie vorhanden ist, sondern fast immer mehrere, so finden sich auch zahlreiche Bandengruppen, die nicht eine, sondern mehrere Kanten-serien enthalten. Auch dafür bietet das vorliegende Spektrum schöne Beispiele.

### Beschreibung der gefundenen Baryumfluoridbanden.

Geht man von dem kurzwelligen Teil des Spektrums zu längeren Wellenlängen, so liegt die erste von mir gefundene Bandengruppe

bei 4937,336 A.-E. Ich nenne sie die Serie *A*. Nach 5stündiger Exposition erhielt ich diese Gruppe auf orthochromatischer Platte mit der Gesamtintensität 3. Bei dieser und den folgenden Angaben bezeichne ich mit 0 eine äußerst schwache, kaum meßbare Gruppe, mit 10 die stärkste Intensität. Messen konnte ich bei *A* 10 Bandenköpfe. Diese rücken nach längeren Wellen langsam näher zusammen und ihre Stärke nimmt in demselben Maße ab. Die schmalen Einzelbanden, sowie die ganze von ihnen gebildete Gruppe sind deutlich nach Rot abschattiert. Die Kantenserie verläuft dagegen nach Violett, der Hauptkopf fehlt.

Ebenso verläuft die folgende Gruppe *B*, die mit der Kante  $\lambda = 4950,802$  A.-E. aufhört, und deren Hauptkopf ebenfalls fehlt. Ihr Bau ist ähnlich *A*, nur sind die Einzelbanden im Anfang breiter. Messen konnte ich bei der Gesamtintensität 10 19 Kanten. Die letzten fünf mußte ich mit einer feinen Nadel anpunktieren, da sie wohl unter der Lupe, nicht aber unter dem Mikroskop zu sehen waren. Diese Serie bricht nicht deutlich nach Rot hin ab, sondern die Kanten werden allmählich so eng, daß man sie selbst mit dem Auge nicht mehr verfolgen kann. Man sieht weiter nichts als unzählige, äußerst dicht zusammengedrückte Linien. Zum Schluß hört auch dieses auf und das Ganze läuft in ein kontinuierliches Spektrum über.

Nun folgen die beiden stärksten und auch schönsten Bandengruppen. Ich bezeichne sie mit *C* und *C'*, um dadurch anzudeuten, daß sie sich teilweise überdecken. 4 Kanten der Bande *C* liegen frei und die ganze Serie hört plötzlich mit der noch recht hellen 9. Kante auf. Von der Bande *C'* konnte ich 30 Köpfe messen. Sie liegen im Anfang fast 3 A.-E. auseinander. Da die Gruppe *C* nur die Intensität 7, *C'* dagegen die Stärke 10 besitzt, so bieten beide nach Rot abschattierten Serien dem Auge ein sehr schönes Bild. Sie verlaufen nach Violett.

Einen den bis jetzt beschriebenen Gruppen ganz analogen Bau zeigen auch die Banden, die von der Wellenlänge 5119,157 nach Violett laufen. Das Intensitätsmaximum wird erst bei der 7. Kante, von den kürzeren Wellenlängen aus gezählt, erreicht. Die Stärke der einzelnen Kanten hält sich dann bis zum Schlusse ziemlich konstant.

Erschwert wurde die Messung dieser Gruppe, sowie besonders der folgenden durch die darüber gelagerten Baryumbanden. Diese

machen nicht den Eindruck eines kannelierten Spektrums, sondern viele aufgelöste Banden und Serien sind scheinbar regellos übereinandergelagert. Die einzige sofort ins Auge fallende Regelmäßigkeit besteht darin, daß die Linien in Paaren angeordnet sind. Infolgedessen haben sie teilweise große Ähnlichkeit mit den  $\text{BaF}_2$ -Banden.

Aus diesen Gründen ist auch wohl die Bande *E* bei  $5102,672$  A.-E. noch nicht mit einem großen Konkavgitter photographiert worden. Sie besitzt die Intensität 1 und ist nach Rot abgeschattiert. Nach der violetten Seite laufen die Kanten der 6 meßbaren Einzelbanden.

Genau das inverse Bild der bis jetzt beschriebenen 6 Bandengruppen bilden die nächsten 3 nach Rot verlaufenden Gruppen. Die Intensität der einzelnen Kanten nimmt nach Rot hin zu, bis die ganze Gruppe mit dem hellsten Kopf plötzlich aufhört. Sämtliche Einzelbanden sind nach Violett hin deutlich abgeschattiert. Die Abstände der Köpfe nehmen mit längeren Wellenlängen langsam ab. Die Gesamtintensität dieser Gruppen möchte ich mit 6 bezeichnen. Trotz dieser Stärke waren sie äußerst schwer zu messen. Einmal lagen sie auf einem kontinuierlichen Grund und waren von Baryumbanden überlagert. Viel ungünstiger auf die Entwirrung des Bildes aber wirkte der Umstand, daß die von den Köpfen der Einzelbanden ausgehenden Linien sehr hell sind. Gegen das Violetteende der Gruppe erreichen sie die Intensität der dort liegenden Köpfe. Endlich fallen diese Gruppen auch noch teilweise übereinander. Am besten zu messen war die Gruppe  $F_1$ , von der ich 6 Köpfe in der Tabelle angeben kann. Da alle 3 Banden sehr nahe zusammenliegen und das gleiche Aussehen haben, bezeichne ich sie nur mit einem Buchstaben *F*, dem ich jedoch zur Unterscheidung die Indizes 1, 2, 3 beifüge.

In der Literatur über das Bandenspektrum des Baryumfluorids habe ich die Gruppen *F* nirgends gefunden, da der rote Teil dieses Spektrums überhaupt noch nicht untersucht ist. Dagegen scheint sie Leopold gemessen zu haben. In seiner Arbeit: „Das Bandenspektrum des Strontiumfluorids im elektrischen Bogen“ gibt er nämlich 3 Gruppen  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  als  $\text{SrF}_2$ -Banden an, deren stärkste Bandenköpfe bis auf  $0,03$  A.-E. mit den von mir gemessenen übereinstimmen. Seine Beschreibung dieser Bandenserien paßt ebenfalls genau auf die von mir gemessenen. Gehören nun diese Gruppen

zu dem Bandenspektrum des Strontiumfluorids oder zu dem des Baryumfluorids?

Da Leopold nur kurze Zeit vor mir seine Arbeit ebenfalls im Bonner physikalischen Institut angefertigt hatte, besaß Herr Prof. Kayser noch seine Aufnahmen und stellte sie mir in liebenswürdiger Weise zur Verfügung. Ein einfaches Übereinanderlegen unserer beiden Aufnahmen, das ja sofort hätte zeigen müssen, ob es sich um dieselben Bandengruppen handelte, war leider unmöglich. Leopold hatte nämlich seine Photographien an einem Rowland'schen Konkavgitter von 6,6 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro Inch hergestellt. Dieses Gitter besitzt infolgedessen eine ganz andere Dispersion als das von mir benutzte. Die photographische Platte der  $\text{SrF}_2$ -Aufnahme zeigt nun auch die beiden stärksten Gruppen des ganzen  $\text{SrF}_2$ -Spektrums. Während diese Banden, die Leopold  $B_1$  und  $B_2$  nennt, deutlich überexponiert waren, konnte man die schärfsten Kanten der Gruppen  $H_1$ ,  $H_2$  und  $H_3$  kaum unter dem Mikroskop der Teilmaschine sehen. Meine Aufnahme umfaßt den Bezirk von 5500—6500 A.-E. Besaß ich nun  $\text{SrF}_2$  als Verunreinigung, so hätte ich doch gewiß dessen stärkste Bandengruppen eher auf der photographischen Aufnahme erhalten müssen, als eine Gruppe von der Gesamtintensität 0, zumal ich nur 3 Stunden exponiert habe. Doch von diesen  $\text{SrF}_2$ -Gruppen ist auf meiner Platte nichts zu merken. Dagegen ist die Gruppe  $B$  und auch  $C'$  des  $\text{BaF}_2$  auf der entsprechenden Platte Leopolds zu sehen.

Wenn wir beide aber dieselben Banden gemessen haben, woher kommt dann eine Differenz von 0,03 A.-E. selbst bei den schärfsten Kanten in unseren Wellenlängenangaben? Auch für diese Frage glaube ich die genügende Erklärung gefunden zu haben. Ich hatte auf meiner Platte die beiden Na-Linien  $D_1$  und  $D_2$  als Verunreinigung. Diese habe ich gemessen und folgende Wellenlängen gefunden  $D_1 = 5889,966$  und  $D_2 = 5895,944$ . Diese Werte stimmen aber mit den neuesten mittels einer Interferenzmethode bestimmten bis auf einige Tausendstel, die innerhalb der Fehlergrenze fallen, überein.

Leider konnte ich diese Na-Linien auf der Platte mit der  $\text{SrF}_2$ -Aufnahme nicht messen. Deshalb wurden auf dieser einige scharfe Baryumlinien bestimmt, besonders eine, deren Wellenlänge sich gleich 6019,525 ergab, und die sehr genau eingestellt werden konnte. Ich benutzte dazu die Normalen, die auch Leopold zur Messung der Gruppen  $H_1$ ,  $H_2$  und  $H_3$  angewandt hatte. Die ermittelte

Wellenlänge weicht um 0,02 A.-E. von der Angabe ab, die Schmitz<sup>12)</sup> in seiner Arbeit: „Messungen im Baryumspektrum“ für diese Linie gibt. Deshalb nehme ich an, daß bei Leopold die Eisennormalen gegen das Strontiumfluoridspektrum um 0,02 A.-E. verschoben sind, was ja leicht zu verstehen ist, da ich aus einer der Platte beige-fügten Etiquette gesehen habe, daß diese 8 Stunden mit  $\text{SrF}_2$  und 5 mit Fe belichtet wurde. Aus all diesen Gründen glaube ich schließen zu dürfen, daß die von Leopold angegebenen Banden  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  von einer Verunreinigung herrühren, mit meinen Gruppen  $F_1$ ,  $F_2$  und  $F_3$  identisch und dem Baryumfluoridspektrum zuzuschreiben sind. Jedenfalls gehört zu diesem auch die Bande  $H_4$ , die Leopold noch anführt. Doch kann man dieses mit meinen Aufnahmen nicht beweisen, da auf dem Spektrogramm das Linien-gewirr an der betreffenden Stelle nichts von dieser Bandenserie sehen läßt. Bei den später zu behandelnden Gesetzmäßigkeiten werde ich noch ein weiteres Argument vorbringen, das meine Ansicht über die Zugehörigkeit der Gruppen  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  und  $H_4$  zum Baryumfluoridbandenspektrum stützen kann.

Außer diesen großen Bandengruppen wurden bei 5065,58 und 5077,26 A.-E. deutliche Liniensammlungen gefunden. Von der letzten war es mir möglich, einige zu messen, die auch in den Tabellen angegeben werden. Die ganze Gruppe ist nach Violett abgeschattiert, fängt jedoch von Rot aus nicht mit der hellsten Kante an, sondern dies ist erst die 3. oder 4. Unter der Lupe konnte man 14 Linien zählen. Das Ganze ist auf knapp 5 A.-E. zusammen-ge-drängt. Da nach der Theorie von Thiele jede Bande 2 Maxima besitzt, können beide Linienansammlungen vielleicht als „Schwänze“ starker  $\text{BaF}_2$ -Banden gedeutet werden.

#### **Frühere Arbeiten über das Baryumfluoridspektrum.**

Im Jahre 1864 hatte Alex. Mitscherlich<sup>4)</sup> bewiesen, daß die Verbindungen der Metalle andere Spektren haben, als diese selbst. Die Zahl der ausgeführten Untersuchungen ist jedoch im Vergleich zu denen der Elemente überraschend klein. Und doch ist die Kenntnis der Verbindungsspektren nicht nur praktisch für den Chemiker und Astrophysiker wichtig, sondern sie wird auch einst ein ausgezeichnetes Mittel zur Erforschung der Materie und des Molekels bilden. Mitscherlich gibt bereits eine Zeichnung des  $\text{BaF}_2$ -Bandenspektrums, aus der jedoch sehr wenig zu sehen ist.



Wohl der erste, der sich eingehender mit den von mir untersuchten Banden beschäftigte und die leuchtenden Dämpfe ebenfalls im elektrischen Lichtbogen erzeugte, ist Fabry.<sup>5)</sup> Während die meisten Salze in der ca. 3000° C hohen Temperatur des galvanischen Bogens dissoziieren und kein anderes Spektrum als das des betreffenden Metalles geben, hat Fabry entdeckt, daß dies nicht zutrifft bei den Fluoriden des Calcium, Strontium und Baryum. Untersucht man nämlich das Licht eines elektrischen Bogens zwischen ausgehöhlten Kohlestäben, die mit einem dieser Salze gefüllt sind, so erhält man außer dem Spektrum des Metalles ein sehr schönes Bandenspektrum des betreffenden Salzes. Diese beobachtete Fabry mit Hilfe eines Prismenspektroskopes von sehr großer Dispersion. Da er die Spektren nicht photographierte, hat er die Wellenlängen durch Vergleich mit Eisenlinien direkt mit dem Auge gemessen. Er benutzte dabei die Normalen von Kayser und Runge und veröffentlichte seine Werte in Schwingungszahlen, die er noch auf das Vakuum reduziert hatte. Da ich meine Zahlen so angebe, wie ich sie unter den gewöhnlichen Verhältnissen im Laboratorium fand, so habe ich, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, an den von Kayser in seinem Handbuch der Spektroskopie Band 5 auf normalen Atmosphärendruck und Wellenlängen umgerechneten Angaben Fabrys noch die Korrektur angebracht, die sich aus dem Unterschied der alten und neuen Normalen ergibt. Die so gefundenen Zahlen gebe ich in den Tabellen am Schluß dieser Arbeit an und man sieht, daß die Werte Fabrys bis auf wenige Hundertstel einer Angströmeinheit mit den von mir gemessenen Wellenlängen übereinstimmen. Fabry stellte auch Gesetzmäßigkeiten in der Anordnung der Bandenköpfe fest. Bei der Prüfung der Deslandreschen Gesetze fand er, daß sie in der ursprünglichen Form für seine Banden schlecht zu gebrauchen sind. Deshalb wandte er die Formel

$$N = A \pm (Bm + C)^2$$

an, die die Fluoridbanden mit einer Genauigkeit darstellte, die seiner Messung gleich kam.

Dagegen ließ J. Rösch,<sup>7)</sup> der ungefähr dieselben Banden wie Fabry behandelt hat, das Gesetz  $N = A + (mB + C)^2$  nur als erste Annäherung gelten. Seine Arbeit wurde im Bonner Institut an dem gleichen Gitter ausgeführt, an dem ich auch gearbeitet habe, und ist im Jahre 1906 unter dem Titel: „Untersuchungen über die Struktur der Banden im Spektrum der Effektkohlen sowie

des Baryumfluorids“ veröffentlicht worden. Rösch photographierte vom  $\text{BaF}_2$  nur die Banden, die er mit orthochromatischen Platten erhalten konnte. Dies sind die Gruppen *A*, *B*, *C*, *C'*, *D*. Da sein Zahlenmaterial in Schwingungszahlen angegeben ist, die mit Hilfe der Rowlandschen Normalen bestimmt wurden, gebe ich sie in Wellenlängen auf die neuen Normalen umgerechnet an. Wie groß die Genauigkeit der Wellenlängenangaben von Fabry und Rösch sind, kann man daraus ersehen, daß beide behaupten, die 4. Kante der Bandengruppe *C* falle mit der ersten von *C'* zusammen. Meine Aufnahmen trennen jedoch beide Linien deutlich und sie liegen nach den Messungen 0,183 Å.-E. auseinander.

Aus dem Jahre 1906 stammt ferner eine sehr eingehende Untersuchung von Charles Morgan Olmsted<sup>9)</sup> über: „Die Bandenspektren nahe verwandter Verbindungen“, die auch die  $\text{BaF}_2$ -Banden erwähnt. Der Verfasser arbeitete im Bonner physikalischen Institut an einem kleinen Rowlandschen Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro Inch. Die glühenden Dämpfe erzeugte er hauptsächlich in der Sauerstoffleuchtgasflamme und photographierte die erhaltenen Spektren vom Gelb bis in das äußerste Ultraviolett. In dem Spektrum des  $\text{BaF}_2$  fanden sich außer den starken Gruppen im Grünen noch „Kantenserien“ bei 5073, 5084 und 5103. Olmsted schreibt, daß die Wellenlängenangaben dieser Banden nur angenähert sind, und es sich entweder um Schwänze oder diffuse nach Violett abgeschattete Köpfe handle. In dem übrigen von ihm untersuchten Teil des Spektrums fand er dann noch ein außerordentlich schwaches Band mit einem Kopf bei 3810,04, das nach Violett lief, und eine Schattierung nach Rot bei 3716,6, „die so aussieht, als könnte sie ein Schwanz sein.“ Interessant ist Olmsteds Tabelle 16 auf Seite 59. Sie gibt ein Bild über das Aussehen der  $\text{BaF}_2$ -Banden in der Flamme und ermöglicht einen Vergleich ihrer Intensitäten mit dem im elektrischen Bogen erhaltenen Spektrum. Deshalb führe ich sie im Auszuge Seite 21 an.

Während sich die Linien der Linienspektren unter den gewöhnlichen Laboratoriumsverhältnissen sehr leicht umkehren, ist diese Erscheinung bei den  $\text{BaF}_2$ -Bandenlinien bis jetzt nur von W. J. Humphreys<sup>9)</sup> beobachtet worden. Nach ihm sollen sich die Bandengruppen *B* und *C'* in einem Bogen, der unter Atmosphärendruck brennt, sehr leicht umkehren. Er hat diese Untersuchungen, bei denen ein Konkavgitter von 6,5 m Krümmungsradius benutzt wurden, im Jahre 1905 unter dem Titel: „Reversal of bands“ erscheinen

Bande $\lambda$	Bogen expo- niert 2 Min. Intensität	Flamme expo- niert 2 Min. Intensität	Beschreibung
4938,8	5	2	Sehr diffus abschattiert nach Rot
4952,2	20	25	Wie im Bogen, nur nimmt die Inten- sität bedeutend rascher ab. 10 Köpfe
4993,6	8	4	Wie im Bogen
5002,0	20	25	Wie im Bogen aber schmaler. 9 Köpfe aufgelöst
5106,4	1	?	Schwach, von Oxydbande überlagert
5120,6	10	?	Wie vorher
5073	8	?	} Durch Oxydbande undeutlich
5084	25	?	
5103	2	?	

lassen. Ich habe auf meinen Spektrogrammen eine derartige Erscheinung nicht gefunden. Zu bemerken ist wohl noch, daß Humphreys einen Strom von 110 Volt benutzte, jedoch nicht angibt, mit wieviel Ampere sein Bogen brannte.

Auch A. Dufour<sup>10)</sup> hat sich in seiner Arbeit: «Modifications normales et anormales, sous l'influence d'un champ magnétique, de certaines bandes des spectres d'émission de molécules de divers corps à l'état gazeux» aus dem Jahre 1908 mit den Baryumfluoridbanden beschäftigt. In diesen Untersuchungen, die zum erstenmal den Zeemaneffekt bei Banden feststellten, werden die Bandenspektren einer Reihe von Salzen der alkalischen Erden untersucht. Der Autor gibt seine Wellenlängen nur in Hundertsteln einer Angströmeinheit an, und ich bringe sie ohne Korrektur in meinen Tabellen. Sie beruhen auf den Eisennormalen von Fabry und Buisson, die sich von den jetzigen internationalen Normalen nur um einige Tausendstel unterscheiden. Als Resultat fand Dufour den Zeemaneffekt bei der Bande *C'* normal, bei den Banden *C* und *B* unnormal. Hierbei nennt er das Phänomen normal, wenn bei dem Longitudinaleffekt, bei welchem die Emissionsrichtung der Lichtstrahlen parallel zu den Kraftlinien des magnetischen Feldes ist, die kleinere Komponente so zirkularpolarisiert wird, daß ihre Schwingungsrichtung mit den Kraftlinien übereinstimmt. Anormal ist dann ein Longitudinaleffekt, bei dem diese Komponente entgegengesetzt den Kraftlinien des Magnetfeldes zirkularpolarisiert ist.

In dem „Atlas typischer Spektren“ von J. M. Eder und E. Valenta<sup>11)</sup> wird auch das Baryumfluoridspektrum erwähnt und eine Abbildung gegeben. Diese ist mit kleiner Dispersion aufge-

nommen und außerdem schwach exponiert, so daß feine Einzelheiten nicht zu erkennen sind.

### Gesetzmäßigkeiten.

Der sofort ins Auge fallende gesetzmäßige Bau von Banden legte den Gedanken nahe, sie durch eine mathematische Formel auszudrücken. Dieses versuchten zunächst Mitscherlich<sup>4)</sup> und Thalén. Nach ihnen haben noch viele andere Forscher Formeln aufgestellt, die jedoch fast alle nur auf einen einzigen Fall paßten. Die am meisten gültigen sind wohl bis jetzt die Deslandresschen. Da ich nur Bandenköpfe gemessen habe, so kann ich nur sein drittes Gesetz nachprüfen. Dieses lautet: Die Schwingungszahlen der Bandenköpfe einer Bandengruppe bilden eine arithmetische Reihe II. Ordnung, die der Gleichung folgt:

$$N = a \pm n^2 b.$$

Das positive oder negative Zeichen muß man nehmen, je nachdem die Bandengruppe nach Violett oder Rot verläuft.  $n$  durchläuft die Reihe der ganzen Zahlen.  $a$  ist die Schwingungszahl des Hauptkopfes, für den  $n$  also gleich Null ist. Da man in den seltensten Fällen diesen Kopf kennt, muß man durch Einsetzen von drei gemessenen Schwingungszahlen  $a$ ,  $b$  und  $n$  berechnen.

Um diese Bestimmung von  $n$ , die häufig eine gebrochene Zahl ergab, zu vermeiden, führte Deslandres noch eine neue Konstante ein und schrieb seine Formel in der Form

$$N = A \pm B(m + C)^2.$$

In seiner bereits oben erwähnten Arbeit bringt Fabry  $B$  noch unter die Klammer und schreibt:

$$N = A + (mB \pm C)^2.$$

Für den Kopf, mit dem die Rechnung begonnen wird, setzt man  $m = 0$ , für die folgenden gleich 1, 2, 3 usw. Wichtig für die Prüfung der Formel muß die Art sein, wie man die Konstanten berechnet; denn Fabry und Rösch kamen ja hierbei zu dem entgegengesetzten Resultat. Der erste Forscher gibt darüber nichts an, und ich glaube, daß er  $A$ ,  $B$  und  $C$  aus sämtlichen Linien bestimmt hat. Rösch benutzte dagegen drei im Anfang jeder Gruppe liegende Kanten. Jeder Fehler der Formel oder der Messung muß

sich dann aber gegen Schluß der Serie sehr vergrößert haben und ein immer stärkeres Abweichen der berechneten Werte veranlassen. Ich habe auch die Fabrysche Formel geprüft. Zur Berechnung nahm ich stets die hellste Kante der Gruppe und gab ihr die Ordnungszahl 0, dann eine Kante in der Mitte und eine so ziemlich am Ende. Die gemessenen und berechneten Werte nebst ihren Differenzen sind in den Tabellen angegeben. Diese bringen auch die Nummern der Kanten, die der Berechnung zugrunde gelegt worden sind. Man erkennt, daß die Fabrysche Formel zur Darstellung der gemessenen Bandengruppen des  $\text{BaF}_2$  recht brauchbar ist. Indessen gibt sie auch nicht das Mittel, den weiteren Verlauf der Serien zu bestimmen. Die Abstände der einzelnen Bandenköpfe werden nämlich am Schluß rascher enger, als die Formel angibt. Die Bedeutung der Berechnung scheint mir auf einem anderen Gebiet zu liegen. Vergleicht man in der Tabelle 1 die Konstanten der verschiedenen Bandengruppen miteinander, so fällt sofort auf, daß  $B$  bei allen ungefähr gleich  $-0,4$  ist. Bei den  $\text{SrF}_2$ -Gruppen ist sie überall gleich  $0,2$ . Eine Ausnahme bilden bei diesen nur die Serien  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  und  $H_4$ , deren  $B$  Leopold gleich  $-0,4$  bestimmt hat. Man wird also  $B$  als Kriterium für die Zugehörigkeit von Banden benutzen können.

### Zwei ultrarote Banden eine (Baryumoxydbande).

Da der rote und ultrarote Teil des  $\text{BaF}_2$ -Spektrums noch nicht untersucht war, habe ich von 5000—9000 A.-E. am großen Rowlandschen Gitter Aufnahmen gemacht. Hierbei fand ich noch 2 große Bandengruppen, die nach ihrem Aussehen sicherlich nicht dem  $\text{BaF}_2$  zuzuschreiben sind. Die erste dieser Serien, die noch aus 3 Untergruppen besteht, fängt bei 6909,495 A.-E. an und hat ein äußerst typisches Aussehen. Es liegen immer je zwei Bandenköpfe ungefähr 4 A.-E. auseinander und von ihnen gehen aufgelöste, nach Rot abgeschattigte Banden aus. Nach einem Intervall, das sich von jedem Kantenpaar vergrößert, folgen wieder 2 Köpfe usw. Ich habe die Köpfe gemessen und gebe sie in der Tabelle 3. Sie lassen sich nicht durch die Fabrysche Formel darstellen. Bei der Suche nach der Herkunft dieser Banden fand ich bei Olmsted<sup>9)</sup> ähnliche Gruppen, die er dem Baryumoxyd zuschreibt. Auch bei diesen liegen je 2 Bandenköpfe ungefähr 4 A.-E. auseinander. Er bemerkt, es seien 2 Kopfserien, von denen die eine nach Violett die andere

nach Rot laufe. Da er nur mit sehr kleiner Dispersion gearbeitet hat, ist es doch leicht möglich, daß beide Gruppen nach Rot abgeschattiert sind. Eder und Valenta geben in ihrem Atlas eine Abbildung dieser Banden, die sie in Übereinstimmung mit Olmsted gleichfalls dem Baryumoxyd zuschreiben. Ich habe nun meine Gruppen mit einem Rowlandschen Konkavgitter von 3 m Krümmungsradius noch einmal photographiert und dadurch ein Spektrogramm erhalten, das mit den von Eder und Valenta gegebenen Abbildungen der Oxydbanden sehr große Ähnlichkeit hat. Deshalb rechne ich die Banden, deren gemessene Köpfe in der Tabelle 5 stehen, zum Baryumoxydbandenspektrum.

Bei den nächsten Bandengruppen im Ultrarot ist es mir nicht gelungen, die Herkunft zu ermitteln. Es sind dies Gruppen, von denen zwei und mehr übereinandergelagert sind, und die unaufgelöst nach Rot laufen. Ich habe sie nur sehr schwach erhalten und gebe deshalb in Tabelle 5 die Wellenlängen ihrer Köpfe nur in Hundertsteln an.

#### **Die Baryumlinien von 7059—8210 A.-E. mit den internationalen Normalen gemessen.**

Neben den Banden des  $\text{BaF}_2$  habe ich auf meinen Aufnahmen auch das Linienspektrum des Baryums erhalten. Dieses hat Schmitz von 7090—2214 A.-E. mit Hilfe der internationalen Normalen gemessen.<sup>10)</sup> Die große Zahl der ultraroten Linien dieses Spektrums sind bedeutend lichtstärker als die Eisenlinien der gleichen Gegend und fast durchweg schön scharf. Deshalb eignen sie sich gut zu Normalen im ultraroten Teil des Spektrums. Messungen liegen bereits vor von Lehmann,<sup>13)</sup> Hermann,<sup>14)</sup> Eder und Valenta.<sup>11)</sup> Diese Forscher haben ihre Wellenlängen bei kleiner Dispersion ermittelt, und ihre Angaben weichen deshalb zum Teil erheblich voneinander ab. In jüngster Zeit hat noch Herr Burns<sup>15)</sup> das ultrarote Baryumspektrum photographiert, und zwar mit dem gleichen Gitter, mit dem auch meine Aufnahmen hergestellt sind. Seine Wellenlängenangaben sind von Herrn Prof. Kayser im 6. Band des Handbuches der Spektroskopie veröffentlicht worden. Wie man aus der Tabelle 4 ersehen kann, stimmen die Angaben von Herrn Burns sehr gut mit meinen Messungen überein.

Tabelle 1.  
Konstanten der Fabryschen Formel.

Bezeichnung der Gruppen	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	Zur Berechnung dienten Kante Nr.
<i>A</i>	20202,936866	— 0,428155	7,134433	o 3 8
<i>B</i>	20114,992227	— 0,41180313	9,151818	o 6 11
<i>C</i>	19807,472	— 0,38605	14,964383	o 3 6
<i>C'</i>	19718,107313	— 0,3574913	16,710616	o 16 25
<i>D</i>	19422,482916	— 0,3924797	10,582206	o 5 13
<i>E</i>	19557,719607	— 0,66464	6,313192	o 2 4
<i>F<sub>1</sub></i>	16613,06867	— 0,420415	6,94195	o 2 4
<i>F<sub>2</sub></i>	16568,42776	— 0,437988	6,43644	o 2 6
<i>F<sub>3</sub></i>	16535,811198	— 0,42799	6,788166	o 2 7

Tabelle 2.  
Baryumfluoridbanden.  
Gruppe *A*.

Fabry $\lambda$	Rösch $\lambda$	Dufour $\lambda$	George $\lambda$	$N = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$		Differenz ber. — gem.	<i>m</i>
				gemessen	berechnet		
4937,339			4937,336	20253,837	20253,84	± 0,00	0
38,924			38,812	247,78	247,91	— 0,12	1
40,194			40,141	242,34	242,35	— 0,01	2
41,367	4941,496		41,405	237,16	237,16	± 0,00	3
42,662	42,619		42,594	232,29	232,33	— 0,04	4
	43,719		43,670	227,89	227,97	— 0,08	5
	44,794		44,692	223,71	223,78	— 0,07	6
	45,699		45,624	219,90	220,05	— 0,15	7
	46,457		46,407	216,70	216,70	± 0,00	8
			47,315	212,98	213,70	— 0,72	9

Gruppe *B*.

4950,781	4950,866	4950,85	4950,802	20198,75	20198,75	± 0,00	0
52,631	52,656	52,66	52,612	191,37	191,38	— 0,01	1
54,438	54,374	54,33	54,331	184,36	184,35	+ 0,01	2
56,109	56,044	55,97	55,967	177,70	177,66	+ 0,04	3
57,559	—	57,52	57,546	171,27	171,31	— 0,04	4
59,207	59,067	59,03	58,974	165,46	165,30	+ 0,16	5
60,635	60,469	60,47	60,409	159,63	159,63	± 0,00	6
61,916	61,798	61,77	61,720	154,30	154,30	± 0,00	7
63,148	63,029	62,97	62,971	149,22	149,30	— 0,08	8
64,282	64,163	64,22	64,124	144,54	144,65	— 0,11	9
65,318	65,247		65,229	140,06	140,33	— 0,27	10
66,302	66,160		66,142	136,36	136,36	± 0,00	11
	67,196		67,127	132,36	132,72	— 0,36	12
			68,77	125,72	129,42	— 3,70	13
			69,46	122,92	126,46	— 3,54	14
			70,04	120,58	123,84	— 3,26	15
			70,70	117,90	121,56	— 3,66	16
			71,18	115,95	119,62	— 3,67	17
			71,70	113,84	118,02	— 4,18	18

Gruppe C.

Fabry $\lambda$	Rösch $\lambda$	Dufour $\lambda$	George $\lambda$	$N = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$		Differenz ber. — gem.	m
				gemessen	berechnet		
4992,145	4992,193	4992,23	4992,146	20031,41	20031,41	± 0,00	0
94,889	95,036	95,13	94,996	020,04	020,00	+ 0,04	1
97,687	97,833		97,791	008,85	008,89	— 0,04	2
5000,533	5000,602		5000,479	19998,08	19998,08	± 0,00	3
03,161	03,179		03,129	987,49	987,57	— 0,08	4
05,742	05,759		05,705	977,21	977,36	— 0,15	5
08,050	08,216		08,152	967,45	967,45	± 0,00	6
10,436	—		10,602	957,60	957,83	— 0,15	7
12,723	—		12,859	948,70	948,51	+ 0,19	8

Gruppe C'.

5000,533	5000,602	5000,71	5000,662	19997,35	19997,35	± 0,00	0
03,687	03,730	03,74	03,671	985,33	985,53	— 0,20	1
06,620	06,661	06,71	06,618	973,56	973,97	— 0,41	2
09,481	09,521	09,54	09,485	962,12	962,66	— 0,54	3
12,220	12,082	12,29	12,273	951,03	951,61	— 0,58	4
14,936	15,023	15,08	14,986	940,24	940,81	— 0,57	5
17,539	17,715		17,653	929,64	930,27	— 0,63	6
20,115	20,260		20,243	919,36	919,98	— 0,62	7
22,765	22,833		22,765	909,35	909,95	— 0,60	8
25,189	25,255		25,219	899,63	900,17	— 0,54	9
27,591	27,656		27,608	890,17	890,65	— 0,48	10
29,894	30,008		29,935	880,97	881,39	— 0,42	11
32,072	32,261		32,194	872,05	872,38	— 0,33	12
34,404	34,465		34,371	863,46	863,63	— 0,17	13
36,535	36,570		36,530	854,94	855,13	— 0,19	14
38,744	38,625		38,592	846,81	846,89	— 0,08	15
40,599	40,607		40,601	838,90	838,90	± 0,00	16
42,507	42,615		42,569	831,16	831,17	— 0,01	17
44,441	44,472		44,437	823,82	823,70	+ 0,12	18
46,301	46,305		46,275	816,60	816,48	+ 0,12	19
48,212	48,089		48,058	809,60	809,52	+ 0,08	20
49,692	49,847		49,748	802,97	802,81	+ 0,16	21
51,606	51,455		51,432	796,37	796,36	+ 0,01	22
53,062	53,062		53,022	790,14	790,16	— 0,02	23
	54,595		54,546	784,17	784,22	— 0,05	24
	56,052		55,987	778,53	778,53	± 0,00	25
	57,356		57,333	773,27	773,10	+ 0,17	26
			58,545	768,53	767,93	— 0,60	27
			60,588	760,55	763,01	— 2,46	28
			62,307	753,84	758,35	— 4,51	29

Gruppe D.

5118,969	5119,190	5119,157	19534,47	19534,47	± 0,00	0
21,199	21,340	21,296	526,31	526,31	± 0,00	1
23,194	23,360	23,342	518,51	518,47	+ 0,04	2
25,165	25,329	25,336	510,92	510,93	— 0,01	3
26,979	27,327	27,235	503,69	503,70	— 0,01	4
28,926	29,089	29,051	496,78	496,78	± 0,00	5
30,717	30,853	30,800	490,14	490,17	— 0,03	6
32,324	32,512	32,470	483,80	483,86	— 0,06	7

18\*



## Gruppe D (Fortsetzung).

Fabry $\lambda$	Rösch $\lambda$	Dufour $\lambda$	George $\lambda$	$N = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$		Differenz ber. — gem.	m
				gemessen	berechnet		
5134,090	—	—	5134,024	19477,90	19477,87	+ 0,03	8
35,542	5135,596	—	35,568	472,04	472,18	— 0,14	9
36,940	37,020	—	36,989	466,66	466,80	— 0,14	10
38,340	38,340	—	38,305	461,67	461,73	— 0,06	11
39,529	—	—	39,600	456,77	456,97	— 0,20	12
40,798	40,744	—	40,724	452,51	452,51	± 0,00	13
41,777	41,749	—	41,752	448,62	448,37	+ 0,25	14
	42,542	—	42,589	445,46	444,53	— 0,07	15
		—	43,349	442,59	441,00	+ 1,59	16
		—	43,949	440,32	437,77	+ 2,55	17

## Gruppe E.

—	—	—	5102,67	19597,58	19597,58	± 0,00	0
5104,745			04,74	589,64	589,63	+ 0,01	1
06,441			06,59	582,56	582,56	± 0,00	2
08,111			08,19	576,41	576,38	+ 0,03	3
09,574			09,58	571,08	571,08	± 0,00	4
10,985							

5065,58 }  
70,75 } Linienansammlung

5077,26 }  
77,71 }  
78,17 }  
78,77 } Linienansammlung abschattiert  
78,99 } nach Violett  
79,19 }  
81,57 }  
81,81 }

Gruppe  $F_1$ .

George $\lambda$	$N = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$		Differenz ber. — gem.	m
	gemessen	berechnet		
6025,988	16594,80	16593,54	+ 1,26	6
27,827	589,73	589,64	+ 0,09	5
29,400	585,40	585,40	± 0,00	4
31,083	580,77	580,80	— 0,03	3
32,875	575,85	575,85	± 0,00	2
34,820	570,50	570,54	— 0,04	1
36,869	564,88	564,88	± 0,00	0

Gruppe  $F_2$ .

6038,83	16559,50	16559,83	— 0,33	8
39,64	557,28	557,07	+ 0,21	7
40,864	553,92	553,92	± 0,00	6
42,153	550,39	550,40	— 0,01	5
43,439	546,87	546,48	+ 0,39	4
45,055	542,50	542,19	+ 0,31	3
46,860	537,51	537,51	± 0,00	2
48,706	532,46	532,45	+ 0,01	1
50,705	527,00	527,00	± 0,00	0

Gruppe  $F_3$ .

George $\lambda$	$N = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$		Differenz ber. — gem.	m
	gemessen	berechnet		
6050,663	16527,11	16527,19	— 0,08	9
51,658	524,40	524,49	— 0,09	8
52,745	521,43	521,43	± 0,00	7
54,010	517,98	518,00	— 0,02	6
55,412	514,15	514,20	— 0,05	5
56,934	510,00	510,04	— 0,04	4
58,581	505,52	505,52	± 0,00	3
60,378	500,62	500,62	± 0,00	2
62,310	495,36	495,36	± 0,00	1
64,380	489,73	489,73	± 0,00	0

Tabelle 3.  
Baryumoxydbande.

6909,495	7115,974	7359,328	7404,244
12,217	19,306	63,449	08,29
32,630	38,817	81,667	26,60
35,391	42,038	83,890	30,99
56,4			
58,771			
79,483			
82,302			

Tabelle 4.  
Baryumlinien.

Lehmann $\lambda$	Hermann $\lambda$	Eder u. Valenta $\lambda$	Burns $\lambda$	George $\lambda$	Be- merkungen
7061,28		7060,24	7059,97	7059,964	breit
88,76	7090,51	90,45	89,96	89,96	
7120,85	7120,73	7120,55	7120,24	7120,26	
56,51	54,91	53,74	7153,65	53,643	
94,52	95,71	95,53	95,26	95,260	
7227,28	7229,40	7229,17	7228,82	7228,814	
80,25	80,58	80,56	80,31	80,28	
7377,13	7376,10	—	7375,66	7375,572	
90,61	92,83	7392,71	92,45	92,435	
7416,51	7417,80	7417,82	7417,55	7417,542	
61,76	60,27	60,12	59,75	59,740	
89,92	88,38	7488,31	88,10	88,094	
7611,36	7610,74	—	7610,49	7610,472	
38,15	37,47	7643,40	36,88	36,875	
72,81	72,42	72,38	72,10	72,093	
7782,38	7780,70	7780,68	7780,50	7780,503	
7842,16	7839,57	—	7839,58	7839,579	
7906,28	7906,17	7905	7905,77	7905,771	
12,64	11,53	7911	11,34	11,325	
8212,98	8210,73		8210,32	8210,327	

Tabelle 5.  
Ultrarote Bande im Baryumspektrum.

7872,96	76,17	8137,05
77,85	84,01	51,08
85,11	85,27	58,69
95,11	99,55	72,37
7903,22	8002,88	80,59
07,67	06,71	93,8
17,35	08,24	94,74
23,05	12,85	8201,72
30,48	30,33	15,40
39,90	31,34	24,40
52,29	46,14	
62,47		

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser, für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse herzlich zu danken.

### Literatur.

- 1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **I.** 479 ff. 1900.
- 2) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **I.** 644—646. 1900.
- 3) P. Léopold, Das Bandenspektrum des Strontiumfluorids im elektrischen Bogen. Inaug.-Diss. Bonn 1912.
- 4) A. Mitscherlich, Über die Spektren der Verbindungen und der einfachen Körper. Pogg. Ann. **121.** 459—488. 1864.
- 5) Ch. Fabry, Sur les spectres des fluorures alcalino-terreux dans l'arc-électrique Journal de physique, 4. série. **IV.** 245—252. 1905.
- 6) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **V.** 139—159. 1910.
- 7) J. Rösch, Untersuchungen über die Struktur der Banden im Spektrum der Effektkohlen, sowie des Baryumfluorids. Inaug.-Diss. Bonn 1906.
- 8) Ch. M. Olmsted, Die Bandenspektren nahe verwandter Verbindungen. Dissert. Bonn 1906. S. 59.
- 9) W. J. Humphreys, Reversal of bands. Astrophys. J. **22.** 220—221. 1905.
- 10) A. Dufour, Modifications normales et anormales, sous l'influence d'un champ magnétique, de certaines bandes des spectres d'émission de molécules de divers corps à l'état gazeux. Radium **5.** 291—306. 1908.
- 11) J. M. Eder und E. Valenta, Atlas typischer Spektren. Wien 1911.
- 12) K. Schmitz, Messungen im Baryumspektrum. Inaug.-Diss. Bonn 1912.
- 13) H. Lehmann, Photographie der ultraroten Spektren der Alkalimetalle. Dissert. Freiburg 1901.
- 14) H. Hermann, Messung der Wellenlängen roter Linien in einigen Bogen-spektren. Dissert. Tübingen 1904.
- 15) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **VI.** 934 ff. 1912.

## Weiterer Beitrag zur Festlegung eines Normalsystems von Wellenlängen im Bogenspektrum des Eisens.

Von

F. Goos.

### 1. Einleitung.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, nochmals darauf hinzuweisen, daß für die Festlegung eines Normalsystems von Wellenlängen im Bogenspektrum des Eisens, wie sie von der Internationalen Union für Sonnenforschung beschlossen ist, es nicht genügt, eine Stromstärke von 5—10 Ampere für den Bogen vorzuschreiben,<sup>1)</sup> sondern, daß es unbedingt notwendig ist, die Art des Brennens und den zu benutzenden Teil des Bogens genau zu definieren.

Zur Begründung dieser Forderung sollen im folgenden auf die Unterschiede in den Werten der drei Beobachter der Normalen zweiter Ordnung hingewiesen werden, Vergleiche der bereits von Kayser<sup>2)</sup> und mir<sup>3 4)</sup> veröffentlichten Wellenlängen im Eisenbogen mit den kürzlich erschienenen Messungen der Herren St. John und Ware<sup>5)</sup> angestellt und Messungen der Breite einiger ausgewählter Eisenlinien gegeben werden. Ferner sollen zum Schluß Vorschläge für einen möglichst geeigneten Eisenbogen gemacht werden.

St. John und Ware kommen auf Grund ihrer Messungen, die sie in Pasadena und auf Mt. Wilson, deren verschiedene Höhenlage einer Luftdruckdifferenz von etwa  $\frac{1}{5}$  Atmosphäre entspricht, gemacht haben, zu dem Resultat, daß bei der Auswahl von Standardlinien sorgfältig vorher geprüft werden muß, in welchem Maße sie Verschiebungen durch Druck unterworfen sind, da besonders im langwelligen Teil des Spektrums die Veränderlichkeit der Wellenlängen durch Druck Werte erreicht, die bei hochgelegenen Laboratorien nicht vernachlässigt werden dürfen.

Meine Beobachtungen mit verschiedenartigem Eisenbogen zeigen nun, daß bei gleichem äußeren Druck — dem Atmosphärendruck — bei Aufnahmen mit verschiedenen Zonen ein und desselben Bogens, ferner bei Veränderung der Stromstärke, der Bogenlänge usw. ebenfalls Linienverschiebungen auftreten, die von derselben Größen-

ordnung wie die von St. John und Ware beobachteten sind. Ich möchte schon an dieser Stelle die Vermutung aussprechen, daß diese Verschiebungen zum Teil auf Druckdifferenzen zurückzuführen sind; daß am negativen Pol höherer Druck wie in der Mitte des Bogens und am positiven Pol herrscht, und daß bei größerer Stromstärke der Druck innerhalb des Bogens wächst, was ja auch ganz erklärlich ist, da bei größerer Stromstärke mehr Eisen verdampft, durch Stauung die Dampfdichte größer wird, also ein Druck in den inneren Teilen des Bogens entsteht.

## 2. Normalen zweiter Ordnung.

St. John und Ware kommen in ihrer Arbeit zu dem Resultat, daß die internationalen Normalen zweiter Ordnung bis auf 0,001 A. ein homogenes System bilden. Das ist auch wohl der Fall. Auffallend ist nur, daß die Werte der drei verschiedenen Beobachter, aus denen die internationalen Werte gemittelt sind, systematische Differenzen bis zu mehreren Tausendstel der A.-E. gegeneinander zeigen.

Ich glaube, daß diese Differenzen dadurch erklärt werden können, daß die drei Beobachter mit verschiedenartigem Eisenbogen gearbeitet haben. Fabry und Buisson benutzten 7 mm dicke Eisenstäbe bei 3—5 Ampere und 110 oder 220 Volt; Eversheim 8 mm Stäbe bei 5 Ampere und 220 Volt, während Pfund wahrscheinlich den von ihm beschriebenen Bogen<sup>6)</sup> mit einem Eisenkügelchen als positiver Elektrode bei 3,5 Ampere und 220 Volt angewandt hat. Eversheim hat also mit größerer Stromstärke gearbeitet als F. u. B. und Pfund. Die größere Stromstärke bewirkt aber vermutlich größeren Druck und verschiebt im allgemeinen die Linien nach Rot. Nehmen wir nun die Beobachtungen von Gale und Adams<sup>7)</sup> über Druckverschiebungen im Eisenspektrum zu Hilfe, so sehen wir, daß diese nicht für alle Linien gleich sind, sondern sich in mehrere Gruppen von verschiedener Empfindlichkeit gegen Druck anordnen lassen.

In Tabelle 1 sind für die Normalen zweiter Ordnung die Werte von F. u. B., Eversheim und Pfund,<sup>8)</sup> die Klassifikation von Gale und Adams nebst Druckverschiebung für einen Überdruck von 8 Atm. (A) und die Differenzen Eversheim—F. u. B. und Eversheim—Pfund zusammengestellt.

Tabelle 1.

$\lambda$	Fabry und Buisson	Evers- heim	Pfund	Gruppe	$\Delta$ (8 Atm.)	Evers- heim- F. u. B.	Evers- heim- Pfund
	I. A.	I. A.	I. A.		A. E.	A. E.	A. E.
5371,	498	493	494	a	0,029	- 0,005	- 0,001
5405,	780	780	780		0,027	0	0
34,	530	524	528		0,027	- 6	4
55,	616	611	614		0,029	- 5	3
97,	521	523	523		0,030	+ 2	0
5506,	783	785	784		0,031	+ 2	1
6027,	059		059	b	0,062		
65,	493	493	491		0,077	0	2
6137,	700		702		0,078		
91,	569	568	567		0,086	- 1	1
6230,	732	736	735		0,070	+ 4	1
65,	147		143		0,070		
6318,	029	028	026		0,080	- 1	2
35,	343	342	337		0,074	- 1	5
93,	612	613	612		0,072	+ 1	1
6430,	859	862	855		0,068	+ 3	7
94,	994	994	992		0,065	0	2
5232,	958	958	956	d	0,11	0	2
66,	568	569	569		0,13	+ 1	0
5324,	196	196	195		0,12	0	1
5569,	632	636	631		0,14	+ 4	5
86,	770	773	772		0,12	+ 3	1
5615,	658	662	663		0,13	+ 4	1
58,	835	838	835		0,15	+ 3	3

Bilden wir innerhalb der drei Gruppen a, b und d die Mittel, so ergibt sich

Eversheim — F. u. B.	Eversheim — Pfund	$\Delta$ (8 Atm.)
Gr. a - 0,0020 A.	- 0,0012 A.	0,029 A.
„ b + 0,0006 „	+ 0,0026 „	0,073 „
„ d + 0,0021 „	+ 0,0016 „	0,125 „

Wenn auch diese Zahlenwerte auf recht schwachen Füßen stehen, wie ein Blick auf die Einzelwerte der Differenzen Eversheim — F. u. B. und Eversheim — Pfund zeigt, so glaube ich doch, daß wenigstens die Vorzeichen richtig sind, d. h. daß für die beiden Gruppen b und d, die bei Druck stärker nach Rot verschoben werden als Gruppe a, die Wellenlängen von Eversheim relativ größer sind als die von F. u. B. und Pfund, entsprechend der größeren Stromstärke, mit der Eversheim den Bogen hat

brennen lassen. Bei Gruppe a sollte eigentlich das Vorzeichen auch positiv sein, da auch bei dieser Gruppe eine geringe Verschiebung nach Rot bei Druck stattfindet; das negative Vorzeichen würde andeuten, daß außer den Druckdifferenzen noch andere systematische Differenzen zwischen den Beobachtern vorhanden sind, die vielleicht in der Messung selbst, vielleicht in der Vergleichslichtquelle zu suchen sind. Aber gerade Gruppe a ist in der Übereinstimmung der Einzelwerte Eversheim — F. u. B. wenig befriedigend, so daß nicht viel daraus zu schließen ist. Wie ich später zeigen werde, entsprechen die Wellenlängendifferenzen, die man bei sehr verschiedenartigem Brennen des Eisenbogens findet, ungefähr einer Druckdifferenz von  $\frac{1}{3}$  Atm. Die Druckdifferenzen, die in den Bogen von Eversheim gegenüber denen von F. u. B. und Pfund auftreten könnten, würde ich höchstens auf  $\frac{1}{6}$  Atm. schätzen. Nun zeigen nach Gale und Adams die Linien der Gruppe d relativ zu denen der Gruppe a bei 8 Atm. eine Verschiebung von 0,096 Å., d. h. bei  $\frac{1}{6}$  Atm. Druckdifferenz eine Verschiebung von 0,0024 Å. (falls das Gesetz der Proportionalität gilt); wir gelangen also zu Werten, die der Größenordnung nach gut mit den oben gefundenen übereinstimmen. Trotz der Differenzen zwischen den drei einzelnen Beobachtern bildet natürlich jedes der drei Wellenlängensysteme für sich ein homogenes System in bezug auf den jeweilig benutzten Eisenbogen; es ist also auch das Mittel aus den dreien — das System der internationalen Normalen zweiter Ordnung — ein gleichförmiges System in bezug auf einen Eisenbogen, der den mittleren Eigenschaften der von den drei Beobachtern benutzten entspricht. Für jeden anderen Bogen, etwa einen, der mit 6 bis 10 Ampere brennt, würde das System nicht mehr homogen sein.

Wenn nun an die Normalen zweiter Ordnung solche dritter Ordnung angeschlossen werden, so muß noch genauer darauf geachtet werden, daß immer ein und derselbe Lichtbogen benutzt wird, natürlich der, auf den sich die Normalen zweiter Ordnung beziehen, da im Eisenspektrum viele Linien vorhanden sind, die noch empfindlicher gegen Druck als die obengenannten sind, die aber nicht gut als Normalen dritter Ordnung entbehrt werden können (entgegen der Meinung von St. John und Ware, die diese Linien ausschließen wollen). Es ergeben sich sonst Wellenlängendifferenzen, wie sie Kayser, St. John und Ware und meine Messungen zeigen, sowohl untereinander, wie im Vergleich mit den Normalen zweiter Ordnung.

Es ist natürlich nicht leicht, nachträglich genau anzugeben, für welchen Bogen das System der internationalen Normalen zweiter Ordnung gilt, ich glaube aber, daß dies ein Eisenbogen sein wird, der mit etwa 4 Ampere brennt, mäßig lang (etwa 5 mm) ausgezogen wird und von dem nur der mittlere Teil benutzt wird. Jedenfalls werden etwaige Unstimmigkeiten unter den Normalen zweiter Ordnung mit diesen Bogen kaum 0,001 Å. erreichen. Das ist aber eine Genauigkeit, die bei der Bestimmung von Normalen dritter Ordnung mit Hilfe von Gittern für die besten Linien eben noch zu erreichen ist.

### **3. Normalen dritter Ordnung.**

Es war mir seinerzeit nicht möglich, im langwelligen Teil des Spektrums meine Messungen mit denen Kayzers einwandfrei zu vergleichen, da ich den systematischen Fehler der Kayzerschen Werte nicht isolieren konnte, um die übrigbleibenden Fehler, deren Quelle mir damals noch unbekannt war, genauer zu untersuchen. Das ist aber, wie ich glaube, jetzt möglich geworden; ich will jedenfalls im folgenden wieder annehmen, daß in verschiedenartigen Bogen Druckdifferenzen vorkommen, die in der Hauptsache für die Wellenlängendifferenzen verantwortlich zu machen sind. Nun gibt es, wie man aus den Messungen von Gale und Adams und St. John und Ware ersieht, im grünen und roten Teil des Spektrums zwei größere Gebiete, wo alle Normalen zweiter Ordnung in bezug auf Druckverschiebung derselben Gruppe angehören, und wo außerdem mehrere andere Linien vorhanden sind, die sowohl von Kayser, St. John und Ware und mir als Normalen dritter Ordnung gemessen worden sind. Es sind das von

$\lambda$  5371—5535 10 Linien der Gruppe a und von

$\lambda$  6027—6494 21 Linien der Gruppe b.

Ferner ist noch eine dritte solche Gegend vorhanden von  $\lambda$  5569 bis 5658, deren Linien der Gruppe sub d (nach St. John und Ware) angehören; mir scheint diese Gruppe aber nicht ganz einwandfrei zu sein (wie schon die Differenzen Pasadena — Mt. Wilson zeigen), da ihre Druckempfindlichkeit bedeutend ist, während die der Gruppen a und b sehr viel geringer ist.

Innerhalb der Gebiete der Gruppen a und b dürften also keine systematischen Differenzen zwischen den Beobachtern St. John und Ware (Pasadena), Kayser und mir vorkommen, oder falls sie vorkommen, sind sie auf eine andere Ursache zurückzuführen.



Tabelle 2 gibt für die Gruppen a und b die Differenzen Pasadena — Kayser und Pasadena — Goos.

Tabelle 2.

$\lambda$	Gruppe	Pasadena — Kayser	Pasadena — Goos	$\Delta f$ 8 Atm.	$\lambda$	Gruppe	Pasadena — Kayser	Pasadena — Goos	$\Delta f$ 8 Atm.
I. A.		A.-E.	A.-E.	A.-E.	I. A.		A.-E.	A.-E.	E.-A.
5371,5	a	+ 0,005	0,000	0,029	6027,1	b	- 0,003	+ 0,002	0,062
5405,8		+ 2	0	27	65,5		+ 3	0	77
29,7		+ 1	+ 2	29	6136,6		- 2	+ 4	82
34,5		+ 2	+ 3	27	37,7		- 2	0	78
46,9		+ 1	- 5	31	57,7		- 9	- 5	41
55,6		- 2		29	73,3		- 9	- 6	67
97,5		+ 1	0	30	91,6		0	- 1	86
5501,5		0	- 4	30	6200,3		- 8	- 2	79
06,8		+ 1	0	31	13,4		- 1	- 10	72
35,4		- 1	0	34	19,3		- 2	- 7	73
			Mittel	0,030	30,7		0	+ 2	70
		für $\lambda$ 5371—5429	„	0,028	52,6		+ 2	+ 3	77
					54,3		- 2	- 4	64
					65,1		0	- 1	70
					97,8		- 4	- 3	68
					6318,0		- 3	0	80
					35,3		+ 2	0	74
					93,6		0	+ 1	72
					6421,4		+ 9	- 3	68
					30,9		+ 11	- 1	68
					95,0		- 1	+ 1	65
							Mittel	0,071	
							für $\lambda$ 6027—6136	„	0,074
							„ „ 6136—6421	„	0,072

Wie man sieht, zeigen die Differenzen Pasadena — Goos einen geringen systematischen Gang, für den ich vorläufig keine Erklärung weiß, die Differenzen Pasadena — Kayser sind etwas größer und sind wohl auf den früher von mir erwähnten<sup>9)</sup> systematischen Fehler Kayzers zurückzuführen. Die graphische Ausgleichung ergibt folgende Korrekturen, die an Kayzers und meine Werte angebracht werden müssen, um sie mit denen von Pasadena vergleichbar zu machen (siehe Tabelle 3).

Nach Anbringung dieser Korrekturen wollen wir jetzt innerhalb der oben genannten Grenzen für einige andere Linien die Werte von Pasadena mit Kayzers und meinen vergleichen. Es sind das von  $\lambda$  6147—6411 11 Linien der Gruppe d, die zwischen Normalen zweiter Ordnung liegen, die sämtlich der Gruppe b angehören, ferner von  $\lambda$  5383—5424 4 Linien der Gruppe e (nach St. John und Ware bei Druck nach Violett verschoben), die ein-

geschlossen sind von Normalen, die zu Gruppe a gehören, und von  $\lambda$  6042—6078 3 Linien der Gruppe e, zwischen Normalen, die zu Gruppe b gehören.

Tabelle 3.

von $\lambda-\lambda$	Korrekt. Kayser	von $\lambda-\lambda$	Korrekt. Goos
	A.-E.		A.-E.
5370—5400	+0,003	5370—5460	0,000
5400—5420	+ 2	5460—5540	— 1
5420—5450	+ 1		
5450—5540	0		
6020—6090	0	6020—6040	+ 1
6090—6110	— 1	6040—6080	0
6110—6130	— 2	6080—6110	— 1
6130—6140	— 3	6110—6320	— 2
6140—6160	— 4	6320—6410	— 1
6160—6180	— 5	6410—6500	0
6180—6200	— 4		
6200—6230	— 3		
6230—6260	— 2		
6260—6330	— 1		
6330—6360	0		
6360—6380	+ 1		
6380—6410	+ 2		
6410—	+ 3		

Tabelle 4 gibt die nötigen Daten. Unter  $\Delta$  stehen die Druckverschiebungen von Gale und Adams für 8 Atm., unter  $\Delta_1$  die Druckverschiebungen für  $\frac{1}{8}$  Atm. Druckdifferenz, wie sie St. John und Ware durch die Messungen in Pasadena und auf Mt. Wilson gefunden haben.

Die Differenzen Pasadena—Kayser für Gruppe d sind im allgemeinen positiv, das Mittel aus den 11 Werten ist +0,001 A., der Wert —0,012 für  $\lambda$  6400 fällt ganz heraus, würde man ihn fortlassen, so wäre das Mittel +0,002 A. Die Differenzen Pasadena—Goos sind sehr ungleich, im allgemeinen aber stärker negativ als positiv, das Mittel aus ihnen ist —0,002 A. Wollte man diese Differenzen als Druckverschiebungen ansehen, so bedeutet das, daß Kayser mit einem Bogen von geringerem inneren Druck gearbeitet hat wie die Beobachter in Pasadena und umgekehrt Goos mit einem solchen von höherem Druck. Durch Druck allein scheinen mir aber besonders die Differenzen Pasadena—Goos nicht genügend erklärt, eben ihrer großen Verschiedenheit wegen; die zufälligen Fehler sind auch nicht so bedeutend, wie man aus

Tabelle 2 für die Linien der Gruppe b in dieser Spektralgegend ersieht, man müßte also hiernach annehmen, daß noch andere Faktoren mitsprechen, die die Lage der Linien beeinflussen könnten.

Viel übersichtlicher wird das Bild für die Linien der Gruppe e. Für 4 Linien im Grün ist das Mittel von Pasadena—Kayser  $-0,012$  A., von Pasadena—Goos  $+0,006$  A. für drei Linien im Rot entsprechend  $-0,008$  A. und  $+0,002$  A. Es ist hier un-

Tabelle 4.

$\lambda$	Pasadena	Kayser	Goos	Pasadena —Kayser	Pasadena —Goos	Gruppe	$\Delta$ f. 8 Atm.	$\Delta_1$ f. $\frac{1}{6}$ Atm.
	I. A.	I. A.	I. A.	A.-E.	A.-E.		A.-E.	A.-E.
6147,	844	840	844	+0,004	0,000	d bei Druck nach Rot verschoben		+0,008
51,	636	629	631	+ 7	+ 5			+ 8
80,	225	226	216	- 1	+ 9			+ 9
6232,	669	667	671	+ 2	- 2			+ 7
46,	350	343	349	+ 7	+ 1		0,28	+ 13
6301,	531	527	529	+ 4	+ 2		0,25	+ 13
02,	520	521	523	- 1	- 3			+ 9
36,	851	850	854	+ 1	- 3		0,26	+ 8
6400,	026	038	035	(- 12)	- 9		0,24	+ 6
08,	044	047	057	- 3	- 13			+ 6
11,	678	676	685	+ 2	- 7		0,23	+ 10
			Mittel	+0,001	-0,002		0,25	+0,009
	$\lambda = 6400$ ausgeschl.			„	+0,002			
5383,	353	363	353	- 10	0	e bei Druck nach Violett verschoben		- 18
5410,	890	904	878	- 14	+ 13			- 21
15,	175	186	170	- 11	+ 5			- 20
24,	038	051	033	- 13	+ 5			- 22
			Mittel	-0,012	+0,006			
6042,	083	092	084	- 9	- 1			- 10
55,	983	992	980	- 9	+ 3			- 12
78,	470	476	466	- 6	+ 4			- 12
			Mittel	-0,008	+0,002			-0,011

zweifelhaft eine starke systematische Differenz vorhanden; als Druckverschiebung gedeutet, bedeutet sie wieder wie oben, daß in Kayser's Bogen geringerer, in meinem größerer Druck geherrscht haben muß als in dem von St. John und Ware benutzten. Das stimmt auch gut mit den Angaben der Beobachter überein. St. John und Ware arbeiteten mit dem Bogen nach Pfundscher Vorschrift, bei 6 Ampere und 110 Volt, also jedenfalls mit mäßig langem. Kayser benutzt bei ähnlicher Stromstärke immer einen sehr langen

Bogen, um den langen Spalt seines Konkavgitters damit gut decken zu können, ich selbst hatte den Bogen bei 6—7 Ampere besonders kurz genommen, da er dann bei großer Helligkeit sehr ruhig brennt. Alle Beobachtungen (ich komme unten noch näher darauf zurück) deuten aber darauf hin, daß in den mittleren Teilen eines langen Bogens mit seinen scharfen feinen Linien geringerer Druck herrscht als in einem kurzen Bogen, bei dem verwaschene Linien und Verbreiterungen ohne weiteres zu erkennen sind. Berechnet man für die systematischen Linienverschiebungen der Gruppe d und e mit Hilfe der Werte  $\Delta$  und  $\Delta_1$  den entsprechenden Unter- resp. Überdruck in Atmosphären gegen Pasadena, so ergibt sich folgendes Bild (wobei zu beachten ist, daß der Mittelwert  $\Delta = 0,25$  A. die absolute Verschiebung für 8 Atm. ist, während dagegen hier die relativen Verschiebungen gegen die Normalen zweiter Ordnung, die der Gruppe b angehören, —  $\Delta = 0,072$  A. — in Frage kommen)

Tabelle 5.

Gruppe		Kayser	Goos
d	}	aus $\Delta$ Unterdruck $\frac{1}{11}$ Atm.	aus $\Delta$ Überdruck $\frac{1}{11}$ Atm.
		„ $\Delta_1$ „ $\frac{1}{22}$ „	„ $\Delta_1$ „ $\frac{1}{22}$ „
e Grün		aus $\Delta_1$ Unterdruck $\frac{1}{8}$ Atm.	aus $\Delta_1$ Überdruck $\frac{1}{17}$ Atm.
e Rot		„ $\Delta_1$ „ $\frac{1}{7}$ „	„ $\Delta_1$ „ $\frac{1}{28}$ „

Der für Gruppe d aus  $\Delta$  abgeleitete Wert  $\frac{1}{11}$  Atm. ist jedenfalls nicht einwandfrei und zu groß, da viele Linien dieser Gruppe von Gale und Adams bei 8 Atm. Druck nicht mehr gemessen werden konnten, und jedenfalls eine größere Druckempfindlichkeit zeigen als dem angenommenen Mittelwert von 0,25 A. entspricht. Die aus  $\Delta_1$  abgeleiteten Werte stimmen für die drei Gruppen d, e Grün und e Rot ziemlich gut überein. Im Mittel ergibt sich für Kayser ein Unterdruck von  $\frac{1}{10}$  Atm., für Goos ein Überdruck von  $\frac{1}{21}$  Atm. gegenüber Pasadena.

Die obige Behauptung, daß nämlich in dem mittleren Teil eines langen Bogens Unterdruck herrscht, gegenüber einem kurzen Bogen soll noch durch zwei Messungsreihen (die ich schon in meiner letzten Arbeit veröffentlicht habe) gestützt werden. Es handelt sich einmal um Plangittermessungen mit einem Bogen von 3 mm Länge im Vergleich zu Interferenzmessungen mit Hilfe des Fabry-Perot-Interferometers, bei dem der mittlere Teil eines 10 mm langen

Bogens wirksam war, und ferner um Konkavgittermessungen, die ich gelegentlich eines Besuches in Bonn mit Kayzers großem Gitter machen konnte, mit einem Bogen von 3—4 mm Länge und einem solchen von 8—9 mm Länge. Die Stromstärke betrug in allen Fällen 6—7 Ampere.

Tabelle 6.

$\lambda$	Bogen 3 mm	Bogen 10 mm	Differenz	Gruppe	$\lambda$	Bogen 3-4 mm	Bogen 8-9 mm	Differenz	Gruppe
	I.-A.	I.-A.	A.			I.-A.	I.-A.	A.	
5371,	495	498	+ 0,003	a	5554,	872	893	+ 0,021	e
5410,	878	915	+ 37	e	65,	689	704	+ 15	e
15,	170	203	+ 33	e	69,	632	632	0	d
24,	033	066	+ 33	e	72,	852	856	+ 4	d
34,	526	529	+ 3	a	76,	100	104	+ 4	d
97,	522	518	— 4	a	86,	773	772	— 1	d
					98,	288	307	+ 19	e
					5602,	961	964	+ 3	d
					15,	659	660	+ 1	d
					24,	559	558	— 1	d
					38,	279	272	— 7	d
					58,	837	836	— 1	d

In dem Gebiet von  $\lambda$  5371—5497 gehören die Normalen zweiter Ordnung, die als Anschlußlinien gedient haben, der Gruppe a an, die andern drei Linien der Gruppe e; diese zeigen im 3 mm Bogen im Mittel eine Verschiebung von 0,034 A. nach Violett, d. h. nach St. John und Ware einem Überdruck von  $\frac{1}{3}$  Atm. entsprechend. In dem Gebiete von  $\lambda$  5554—5658 sind die Linien  $\lambda$  5509, 5586, 5615, 5658 als Anschlußlinien benutzt, sie gehören der Gruppe d an. Von den übrigen 8 Linien gehören fünf ebenfalls der Gruppe d an, sie dürfen daher keine Verschiebung zeigen — im Mittel ist die Differenz für diese Linien — 0,001 A. — die drei übrigbleibenden Linien der Gruppe e zeigen dagegen im Mittel eine Verschiebung von 0,018 A. nach Violett, was einem Überdruck im kurzen Bogen gegenüber dem langen von  $\frac{1}{6}$  Atm. entspricht.

#### 4. Breite der Linien:

Mit der Verschiebung der Linien durch Druck ist eine andere Erscheinung eng verknüpft, nämlich die der Verbreiterung der Linien. Es liegt daher nahe, in den verschiedenen Teilen des Bogens, ferner bei verschiedener Stromstärke die Breite der Linien

zu messen. Hierzu dient in bequemer Weise ein Fabry-Perot-Interferometer mit veränderlichem Plattenabstand, wie ich ein solches in vereinfachter Form<sup>10)</sup> für diesen Zweck gebaut habe. Die Interferenzerscheinung ist um so deutlicher, je homogener die Strahlung ist, sie wird mit zunehmender Wegdifferenz schwächer und verschwindet schließlich für eine gewisse Wegdifferenz  $D$  (doppelter Plattenabstand des Interferometers). Aus diesem Grenzwert  $D$  ergibt sich ein Maß für die Breite der Linien aus der Beziehung  $d\lambda = \frac{\lambda^2}{D}$  (Fabry und Buisson).<sup>11)</sup>  $d\lambda$  würde direkt die Breite einer Linie bedeuten, falls diese scharf geschnitten ist, also ein Wellenlängenbereich von  $\lambda$  bis  $\lambda + d\lambda$  scharf darstellt, und falls die benutzten Apparate vollkommen wären. Ich will in folgendem, trotzdem dies nicht der Fall ist, und es sich teilweise um sehr verwaschene Linien handelt, bei denen man überhaupt schwer von einer bestimmten Breite reden kann,  $d\lambda$  die Breite der Linien nennen.

Tabelle 7 bezieht sich auf einen Bogen von 5 mm Länge, der zwischen zwei Eisenstäben von 7 mm Durchmesser mit 5,6 Ampere brannte, die Netzspannung betrug 220 Volt, der Spannungsabfall im Bogen 49 Volt; der negative Pol war oben. Ich habe in diesem Bogen optisch für fünf verschiedene Zonen die Breite von 25 Eisenlinien bestimmt. Für die feinsten Linien mußte die Wegdifferenz  $D$  größer als 45 mm gemacht werden, ehe die Interferenzerscheinung verschwand.

Die einzelnen Zonen sind Kreisflächen von 1 mm Durchmesser, Zone 1 liegt unmittelbar am negativen Pol, Zone 3 in der Mitte des Bogens, Zone 5 am positiven Pol.

Die Linien sind wieder entsprechend ihrer Druckempfindlichkeit nach Gruppen angeordnet. Für alle Linien ist eine Zunahme der Breite am negativen Pol zu verzeichnen, es scheint auch bei den Gruppen d und e nach dem positiven Pol hin eine geringe Zunahme stattzufinden, doch sind hier die Beobachtungen schwierig wegen der geringen Helligkeit der Linien am positiven Pol. Unmittelbar am negativen Pol ist die mittlere Breite der Linien von Gruppe a 0,07 Å., von Gruppe b 0,14 Å., von Gruppe d 0,33 Å. Die Druckverschiebung für diese Gruppen ist für 1 Atm. + 0,004 Å., + 0,02 Å. und - 0,06 Å.

Ich habe ferner für einen ganz kurzen Bogen mit einer Entfernung der Eiselektroden von nur 1 mm für verschiedene Stromstärken die Breite einiger sehr empfindlicher Linien, die wahrschein-

Tabelle 7.

$\lambda$	- Pol ← Zone → Pol +					Gruppe
	1	2	3	4	5	
I. A.	A.	A.	A.	A.	A.	
5341,0	0,06	0,06	0,06	0,06		a
71,5	9	6	6	6		
97,1	9	9	6	< 6		
5405,8	6	6	6	6	< 0,06	
29,7	9	6	< 6	< 6	6	
34,5	6	6	< 6	< 6	6	
46,9	9	6	< 6	< 6	6	
97,5	6	< 6	< 6			
5501,5	6	6	< 6			
06,8	6	< 6	< 6			
Mittel	0,07	0,06	0,05	0,05	0,05	
5324,2	13	6	6	6	9	d
39,9	9	6	6	6		
93,2	13	6	9	6	9	
5569,6	10	7	7			
72,8	10	7	7			
76,1	14	7				
86,8	14	7	< 7	7	< 10	
5603,0	14	10				
15,7	14	10	< 7	7	< 10	
24,6	17	10				
58,8	17	< 10				
Mittel	0,14	0,08	0,07	0,06	0,09	
5383,4	25	18	13	13	18	e
5410,9	36	13	13	13	18	
15,2	36	26	13	13	18	
24,0	36	26	18	18	18	
Mittel	0,33	0,21	0,14	0,14	0,18	

lich alle der Gruppe e angehören, bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Die Netzspannung war wieder 220 Volt, die Spannung an den Elektroden ist in der Tabelle angegeben. Für 4,5 und 6 Ampere Stromstärke sind je zwei Beobachtungsreihen angestellt, einmal mit 5 mm dann mit 9 mm dicken Eisenstäben; wie man sieht, ist bei 4,5 Ampere und 9 mm Eisen die Breite der Linien etwas geringer als bei 4,5 Ampere und 5 mm Eisen. Bei 6 Ampere Stromstärke hat sich dieser Unterschied schon vollkommen ausgeglichen. Bei 3 Ampere war es nicht möglich, mit 9 mm dickem Eisen und umgekehrt für 9 Ampere mit 5 mm dickem Eisen einen gut

brennenden Bogen zu bekommen, ersterer war zu lichtschwach, bei letzterem schmolz das Eisen.

Im Mittel ergibt sich für 3; 4,5; 6; 9 Ampere eine Breite der Linien von 0,31, 0,38, 0,46, 0,68 A. Diese Beziehung zwischen Stromstärke und Breite läßt sich sehr schön durch die Gleichung

Tabelle 8.

$\lambda$	3 Ampere	4,5 Amp.	4,5 Amp.	6 Amp.	6 Amp.	9 Amp.
	36 Volt	33 Volt	34 Volt	32 Volt	33 Volt	31 Volt
	5 mm Durchm.	5 mm Durchm.	9 mm Durchm.	5 mm Durchm.	9 mm Durchm.	9 mm Durchm.
I. A.	A.	A.	A.	A.	A.	A.
5367,4	0,32	0,48	0,36	0,48	0,48	0,71
69,9	32	48	36	48	48	71
83,4	29	36	29	48	48	71
5404,0	27	32	26	36	42	59
10,9	29	42	33	45	42	59
15,2	33	42	42	49	49	72
24,0	37	49	42	49	49	72
Mittel	0,31	0,42	0,35	0,46	0,47	0,68

$d\lambda = 0,28 + 0,005 \cdot i^2$  darstellen. Die aus dieser Formel für die Stromstärke  $i$  berechnete Breite  $d\lambda$  ist: 0,32, 0,38, 0,46, 0,68 A. Die Formel sagt also aus, daß die Breite eine Funktion des Quadrats der Stromstärke ist und daß für die Linien der Gruppe e für einen Bogen von 1 mm Länge auch bei geringster Stromstärke im Mittel die Breite nicht unter 0,28 A. sinkt.

Zum Schluß sei noch in Tabelle 9 für einen 3 mm langen Bogen bei 9 Ampere und 9 mm dicken Eisenstäben für drei Zonen

Tabelle 9.

$\lambda$	9 Amp.	40 Volt.	9 mm Durchm.
	- Pol	Mitte	+ Pol
I. A.	A.	A.	A.
5367,4	0,48	0,29	0,32
69,9	48	32	32
83,4	41	26	24
5404,0	37	27	24
10,9	37	27	24
15,2	42	33	29
24,0	49	37	33
Mittel	0,43	0,30	0,28



— am negativen Pol, in der Mitte und am positiven Pol — die Breite eben derselben Linien angeben.

Man sieht, daß selbst unmittelbar am negativen Pol die Breite bei weitem nicht so bedeutend wird wie bei dem Bogen von 1 mm Länge.

Die ganze Untersuchung lehrt also wieder, daß der Eisenbogen nicht homogen ist, daß Gruppen von Linien existieren, die in verschiedener Weise, sowohl innerhalb ein und desselben Bogens als auch bei Veränderung der Länge des Bogens und der Stromstärke ihre Breite ändern, daß diese Gruppen dieselben sind, die für die Druckempfindlichkeit in Frage kommen und daß es daher wahrscheinlich ist, daß innerhalb der verschiedenen Bogenarten verschiedene Drucke auftreten, die dieselbe Wirkung ausüben, wie erhöhter oder verminderter äußerer Druck.

#### **5. Vorschläge für die Bestimmung von Normalen dritter Ordnung.**

Alle bis jetzt veröffentlichten Messungen von Normalen dritter Ordnung zeigen also die Unzulänglichkeit der Vorschriften für den Eisenbogen. Der Eisenbogen ist in sich nicht homogen, Strahlungen von den verschiedenen Teilen des Bogens geben verschiedene Resultate und Stromstärke und Bogenlänge beeinflussen dieselben in hohem Maße. Vor allem ist die Unsymmetrie des Bogens sehr störend. Während von der Mitte nach dem positiven Pol hin die Verhältnisse sich wenig zu ändern scheinen, ist von der Mitte nach dem negativen Pol hin eine bedeutende Verbreiterung der Linien wahrnehmbar. Ich glaube, man kann diese Unsymmetrie dadurch am besten unschädlich machen, daß man mit Stromwender arbeitet, die Hälfte der Zeit den positiven Pol unten nimmt, die andere Hälfte den negativen. Sehr wichtig ist auch, daß der Bogen dauernd ruhig brennt, möglichst hell ist, aber doch noch genügend scharfe Linien liefert. Auf Grund vieler Versuche, die ich gemacht habe, besonders auch mit Rücksicht auf das von den Normalen zweiter Ordnung Gesagte, möchte ich vorschlagen, daß in Zukunft für das Normalspektrum ein Bogen von 5 mm Länge (Entfernung der runden Kuppen voneinander) benutzt wird, der zwischen Eisenstäben von 6 mm Durchmesser mit einer Stromstärke von 4 Ampere brennt. Die Netzspannungen betragen 220 Volt, der Spannungsabfall im Bogen schwankt dann zwischen 45 und 49 Volt. Es werde mit Stromwender gearbeitet und der Bogen mittels Kon-

densor so auf den Spalt des Spektrographen projiziert, daß nur die Mitte des Bogens in einer Höhengausdehnung von höchstens 1,5 mm wirksam ist.

Es soll hier gleich auf die Schwierigkeit hingewiesen werden, die ein Konkavgitter für diese Forderungen bietet, das, in der gewöhnlichen Weise aufgestellt, infolge des Astigmatismus nur schwer gestattet, Licht von einem bestimmten Teil des Bogens zu isolieren; ferner auch, eben infolge des Astigmatismus einen langen Spalt erfordert, der mit dem kurzen mittleren Teil des Bogens nur mit Hilfe eines Kondensors von sehr großem Öffnungswinkel zu bedecken ist. Es wäre vielleicht vorteilhafter für Arbeiten, die die höchste Genauigkeit verlangen das Konkavgitter mit Hilfe eines Kollimators (Konkavspiegel) „ohne Astigmatismus“ aufzustellen, wie es schon Runge und Paschen<sup>12)</sup> und Fabry und Buisson<sup>13)</sup> getan haben. Man erhält zwar nur die halbe Dispersion, natürlich bei gleicher auflösender Kraft, hat aber dafür auf einer Platte von gegebener Länge doppelt so viel Normalen zweiter Ordnung, wodurch eine bessere Ausgleichung möglich wird, und den großen Vorteil der vierfachen Lichtstärke. Das Spektrum ist in denselben Grenzen normal wie bei der Rowlandschen Aufstellung, nur variiert der Maßstab etwas für die verschiedenen Teile des Spektrums.

Ich habe mit dem obengenannten Bogen, der ganz vorzüglich brennt und bedeutende Helligkeit hat, in bezug auf die Homogenität seines mittleren Teiles einige Versuche gemacht. Sehr geeignet für diesen Zweck sind die Linien der Gruppe e, die zu den empfindlichsten im ganzen Spektrum gehören. Der 5 mm lange Bogen wurde in seiner ganzen Länge auf den Spalt projiziert und nachher die Spektrogramme an drei verschiedenen Stellen gemessen, und zwar genau in der Mitte — in Tabelle 10 mit  $\lambda_m$  bezeichnet —, ferner 1,6 mm von der Mitte nach oben ( $\lambda_o$ ), wo während der ersten Hälfte der Exposition (3<sup>m</sup>) der negative, in der zweiten Hälfte (3<sup>m</sup>) der positive Pol war; und schließlich 1,6 mm nach unten ( $\lambda_u$ ).

Wie man aus den Differenzen  $\lambda_o - \lambda_u$  sieht, ist auch dieser Bogen noch nicht ganz symmetrisch. Das kommt daher, daß die helle Flamme, die vom negativen Pol ausgeht, bei „negativen Pol unten“, sich in Form einer Stichflamme gerade und lang nach oben erstreckt, bei „negativen Pol oben“ aber durch den heißen Luft-

strom bald umgebogen, und nach oben weggedrückt wird. Die Differenzen  $\lambda_m - \frac{\lambda_0 + \lambda_u}{2}$  zeigen die relative Verschiebung der drei Linien der Gruppe e gegen die vier Linien der Gruppe a, die als Standardlinien gedient haben. Es ergibt sich also, daß bei diesen sehr empfindlichen Linien der Gruppe e, in einer Höhenausdehnung von 3,2 mm sich systematische Differenzen bis zu 0,01 Å. ergeben. Bei der vorgeschlagenen Ausdehnung von 1,5 mm würden sie wohl nur 0,003 Å. erreichen. Nun ist aber selbstverständlich, daß man die Linien der Gruppe e nicht als Normalen wählen wird; bei den anderen Gruppen aber, selbst bei Gruppe d, werden die systematischen Differenzen 0,002 Å. nicht erreichen.

Tabelle 10.

	$\lambda_0$	$\lambda_u$	$\lambda_0 - \lambda_u$	$\frac{\lambda_0 + \lambda_u}{2}$	$\lambda_m$	$\lambda_m - \frac{\lambda_0 + \lambda_u}{2}$	Gruppe
	I. Å.	I. Å.	Å.	I. Å.	I. Å.	Å.	
5371,	492	493	-0,01	493	495	+0,002	a
5405,	782	782	0	782	780	- 2	a
10,	907	900	+ 7	903	912	+ 9	e
15,	182	182	0	182	190	+ 8	e
24,	050	042	+ 8	046	056	+ 10	e
34,	525	525	0	525	525	0	a
97,	524	524	0	524	523	- 1	a

Was nun die Auswahl der Normalen dritter Ordnung anbelangt, so bin ich im Gegensatz zu St. John und Ware der Ansicht, daß außer den Linien der Gruppen a und b (die Gruppe c hat in dieser Gegend keinen Vertreter) auch die der Gruppe d mitzunehmen sind, da ohne sie die Intervalle zwischen den Normalen an vielen Stellen zu groß werden würden. Es ist dann natürlich notwendig, alle Beobachtungen auf den normalen Luftdruck von 760 mm zu reduzieren, wozu wiederum die Kenntnis ihrer Druckverschiebung für geringen Unterdruck (etwa im Bereich von 0,5—1 Atm.) notwendig ist.

Ob die bis jetzt veröffentlichten Messungen von Normalen dritter Ordnung geeignet sein werden, um aus ihnen für den langwelligen Teil des Spektrums ein wirklich homogenes System von Normalen zu schaffen, scheint mir sehr fraglich zu sein. Das beste Mittel zur Erreichung dieses Zieles würde jedenfalls sein, ganz neue Beobachtungsreihen mit einheitlicher Lichtquelle anzustellen.

Eine große Frage bleibt nun noch offen, nämlich die, wie am besten die Lücke im unbrauchbaren gelbroten Teil des Eisenspektrums auszufüllen ist. Ich habe viele Versuche mit Nickel gemacht, aber keinen gut brennenden Bogen, weder einen kombinierten Eisen-Nickelbogen, noch einen zwischen Stäben aus Nickelstahl (25 und 36%) erhalten können; ganz abgesehen hiervon sind aber die Nickellinien an und für sich nicht befriedigend und anscheinend auch von großer Druckempfindlichkeit, so daß dieses Metall schon deshalb nicht geeignet ist, Normalen zu liefern. Es müßte eine Lichtquelle gefunden werden, die nicht nur die Lücke im Eisenspektrum von  $\lambda$  5700—5900 ausfüllt, sondern noch an beiden Seiten etwas darüber hinausgeht, damit man an den Grenzgebieten nicht nötig hat, mit zwei Vergleichslichtquellen zu arbeiten. Es müßte also eine Lichtquelle sein, die möglichst von  $\lambda$  5500 bis 6100 eine größere Zahl geeigneter Linien besitzt.

### **Anmerkungen.**

- 1) Trans. Intern. Union for Solar Research **1**. 238. 1906.
- 2) Diese Zeitschrift **9**. 173. 1911.
- 3) Diese Zeitschrift **11**. 1. 1912 u. Astrophys. Journ. **35**. 221. 1912.
- 4) Diese Zeitschrift **11**. 305. 1912 u. Astrophys. Journ. **37**. 48. 1913.
- 5) Astrophys. Journ. **36**. 14. 1912.
- 6) Diese Zeitschrift **6**. 326. 1908.
- 7) Astrophys. Journ. **35**. 10. 1912.
- 8) Astrophys. Journ. **32**. 215. 1910 u. **33**. 85. 1911.
- 9) Diese Zeitschrift **10**. 200. 1911.
- 10) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **32**. 326. 1912.
- 11) Astrophys. Journ. **31**. 115. 1910.
- 12) Wied. Ann. **61**. 641. 1897.
- 13) Journ. de Phys. (4) **9**. 929. 1910.

Hamburg, Physikalisches Staatslaboratorium,  
Februar 1913.

(Eingegangen am 2. März 1913.)

## Referate.

## Bücherbesprechungen.

**K. W. Wolf-Czapek.** Angewandte Photographie in Wissenschaft und Technik. In vier Teilen. 407 Seiten sowie 159 Tafeln mit 470 Abbildungen. Berlin 1911, Union Deutsche Verlagsgesellschaft.

In Ergänzung der früher (vgl. Bd. X, S. 31) erfolgten Besprechung des die anorganischen Naturwissenschaften umfassenden Faszikels sei mitgeteilt, daß auch die inzwischen erschienenen Abschnitte (Organische Naturwissenschaften, Technik, Soziale Aufgaben) mit außerordentlicher Sorgfalt bearbeitet sind und eine erstaunliche Fülle vielseitigen Materials enthalten. Das ganze Werk gibt eine Übersicht über die ungemein mannigfaltige Anwendungsmöglichkeit der Photographie für wissenschaftliche Forschung und technische Aufgaben, und über die oft Bewunderung erregende Leistungsfähigkeit der photographischen Verfahren. Bei einer Neuauflage, die hoffentlich recht bald nötig wird, dürfte es nicht schwer fallen, die einzelnen, den verschiedenen Disziplinen gewidmeten Kapitel mehr als es bisher bei gleichzeitiger Bearbeitung durch verschiedene Autoren möglich war, gegeneinander abzugleichen und einheitlicher zu gestalten.

Karl Schaum.

**Fritz Loescher.** Leitfaden der Landschaftsphotographie. 3. Auflage. 179 Seiten mit 30 Tafeln nach Aufnahmen des Verfassers. Berlin 1908, G. Schmidt.

**Fr. W. Frerk.** Die Sportphotographie. 142 Seiten mit Abbildungen, Tafeln und Kunstbeilagen. Leipzig, O. J. Grethlein & Co.

**A. Parzer-Mühlbacher.** Röntgen-Photographie. Zweite neu bearbeitete Auflage. 95 Seiten mit 8 Tafeln und 29 Figuren im Text. Berlin 1908, G. Schmidt.

Der Inhalt der drei empfehlenswerten Schriften ist durch ihre Titel genügend gekennzeichnet, so daß wir uns angesichts des großen Raum Mangels in unserem Referatenteil auf die kurze Anzeige beschränken dürfen.

Karl Schaum.

# **Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie**

---

XII. Band.

1913.

Heft 8.

---

## **Messungen nach I.-A. am Bogenspektrum von Platin.**

Von

Erich Symons.

(Auszug aus der gleichnamigen Dissertation des Verfassers.)

---

### **Einleitung.**

Vorliegende Arbeit, die auf eine gütige Anregung von Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Kayser hin im Physikalischen Institut der Bonner Universität angefertigt wurde, soll auf Grund der durch Beschluß des internationalen Kongresses für Sonnenforschung vom Jahre 1910 festgesetzten neuen Eisennormalen die Werte der Wellenlängen im Bogenspektrum von Platin geben. Diese internationalen Normalen (die sogenannten I.-A.-Normalen) reichen bis jetzt erst von  $\lambda = 6945$  bis  $\lambda = 4282$ ; doch kann man unterhalb  $\lambda = 4282$  die Normalenmessungen von Buisson und Fabry benutzen, die ebenfalls die für Normalenmessungen erforderliche Genauigkeit aufweisen.

### **Photographische Aufnahme des Spektrums.**

Alle photographischen Aufnahmen des Platinspektrums machte ich an dem großen Rowlandschen Gitter des Instituts. Dieses Gitter hat einen Krümmungsradius von 6,34 m und besitzt 20000 Furchen pro inch (1 inch ist gleich 2,54 cm). Die Gitteraufstellung entspricht im wesentlichen der in Kayzers Handbuch angegebenen. Es genügt hier, darauf hinzuweisen, daß sowohl die zur Aufnahme der Platten dienende Kassette, als auch das Gitter selbst auf massiven Betonpfeilern ruhen, die einander gegenüberstehen und durch einen eine Eisenschiene tragenden Halbkreis aus Beton verbunden sind. Der Abstand von Gitter und Kassette ist gleich dem Krümmungsradius des Gitters, der Radius des Halbkreises demnach gleich dem

halben Krümmungsradius. Auf der Eisenschiene läßt sich mittels Rollen das eine Ende eines eisernen Balkens fortbewegen, dessen anderes Ende um einen Zapfen, der sich im Mittelpunkt des Halbkreises befindet, drehbar ist. Das freie Ende des eisernen Balkens trägt den Spalt, durch den das zu untersuchende Licht auf das Gitter fällt; das Gitter erzeugt in der Ebene der Kassette das Spektrum. Durch Bewegen des Spaltes auf dem Halbkreis erhält man in der Kassette nacheinander die einzelnen Teile des Spektrums; eine am Halbkreis angebrachte Teilung läßt erkennen, welche Gegend des Spektrums bei der jeweiligen Stellung des Spaltes photographiert wird. Jedes Mal, wenn der Spalt an eine andere Stelle gerückt worden ist, muß mit ihm eine feinere Justierung vorgenommen werden, um die Spektrallinien auch wirklich scharf zu erhalten; die Justierung besteht einmal in der Erprobung der richtigen Entfernung von Spalt und Gitter, sodann in der Probe auf die genaue Parallelstellung von Spalt und Gitterfurchen und wurde nach der in Kayser's Handbuch angegebenen Weise mittels Aufnahmen des Eisenbogenspektrums ausgeführt. Die Breite des Spaltes läßt sich nach Bedarf regulieren.

Als Material benutzte ich dünnes Platinblech, welches mir teils von Herrn Professor Eversheim zur Verfügung gestellt wurde, teils von der Bonner Firma Gerhard bezogen wurde. Letzteres Material erwies sich als chemisch ziemlich rein, während das Material von Herrn Professor Eversheim stark durch Iridium verunreinigt war. Zur Erzeugung des leuchtenden Dampfes diente mir der Kohlebogen, da der z. Z. sehr hohe Preis des Platin den Gebrauch von Platinelektroden verhinderte; als positive Elektrode verwandte ich 12 mm dicke, als negative Elektrode 8 mm dicke Homogenkohle. Der positive Pol, der immer eine kleine Kraterhöhlung ausbildet, befand sich unten, so daß man in den Krater mittels einer kleinen Zange winzige Stückchen Platinblech bringen konnte, die dann verdampften und dem Bogenlicht dabei eine weißliche Färbung gaben. Der Bogen wurde durch städtischen Gleichstrom von 220 Volt Spannung gespeist und die Intensität des Stromes durch eingeschalteten Widerstand auf ungefähr 5 Ampere gebracht. Die Länge des Bogens betrug etwa 1,5 cm. Die Bogenlampe selbst ließ sich bequem regulieren und befand sich in einem mit einem Ventilator verbundenen Kasten, der zum Spalt hin eine kleine Öffnung hatte und nach rückwärts durch ein lose herabhängendes Tuch abgeschlossen war. Mittels einer Glaslinse bzw. einer Quarzlinse, welche auch die

kleineren Wellenlängen hindurchläßt, wurde ein scharfes Bild des Bogens auf den Spalt geworfen und dabei darauf geachtet, daß die Linse um ihre doppelte Brennweite sowohl vom Bogen, als auch vom Spalt entfernt war.

Die benutzten Platten waren 50 cm lang und 5,5 cm breit; teils waren es gewöhnliche, orthochromatische und Pinazyanolplatten der Kölner Firma Westendorp & Wehner, teils Gelatineemulsionsplatten und orthochromatische Platten von Dr. Schleußner. Außerdem benutzte ich im roten Teil des Spektrums noch gewöhnliche Platten, die nach einem in letzter Zeit im Bonner Institut häufiger angewandten Verfahren sensibilisiert wurden und sehr große Empfindlichkeit zeigten. Die Platten wurden mit Agfa-Rodinal in Lösung 1:20 entwickelt und mit unterschwefligsaurem Natron fixiert.

Von  $\lambda = 6000$  bis  $\lambda = 2500$  wurde in zweiter Ordnung photographiert, an den beiden Enden des Spektrums in erster Ordnung. Störende Ordnungen wurden durch Glas, durch eine mehr oder weniger konzentrierte Kaliumbichromat- oder durch Chininlösung absorbiert, je nachdem die Stellung es erforderlich machte. Die Belichtungszeiten für Platin schwankten zwischen einer halben Stunde und vier bis fünf Stunden; bei diesen verhältnismäßig langen Belichtungszeiten ist zu berücksichtigen, daß manchmal der Bogen brannte, ohne daß Platin bei seiner hohen Verdampfungstemperatur mit verdampfte, und daß ferner das Neuauflegen von Platin auch immer einer gewissen Zeit bedurfte. Das Eisenspektrum wurde entweder vor oder nach der Belichtung mit Platin auf die Platten geworfen; die Platten waren dabei in ihrer oberen Hälfte durch einen Schieber abgedeckt; Platin- und Eisenlinien waren so leicht voneinander zu unterscheiden. Bei Erzeugung des Eisenbogens waren Eisenelektroden in die Bogenlampe eingespannt; es wurde auch hier mit einer Stromintensität von etwa 5 Ampere gearbeitet. Die Belichtungszeiten für Eisen betrugen je nach Stellung fünf bis fünfunddreißig Minuten.

Die Dispersion des Gitters ist derart, daß in zweiter Ordnung zwei Linien, welche auf der Platte um 1 mm auseinander liegen, eine Wellenlängendifferenz von gerade 1 A.-E. aufweisen; auf jede der 50 cm langen Platten entfallen also 500 A.-E. Der Spalt wurde auf dem Halbkreis so verschoben, daß die aneinander schließenden Platten sich immer zur Hälfte überdeckten. Auf diese Weise war es beim Ausmessen der Platten möglich, eine etwaige Verschiebung der Platinlinien gegen das Eisenspektrum festzustellen.



### Messungen.

Das auf Interpolation beruhende Ausmessen der Platten geschah auf einer nach Kayser's Angaben von Wolz in Bonn konstruierten Teilmaschine. Eine eingehende Beschreibung der Maschine gibt Kayser in seinem Handbuche. Bei einiger Übung im Messen lassen sich mittels dieser Maschine die Tausendstel eines Millimeters, auf den Platten also die Tausendstel einer Angströmeinheit, recht gut feststellen.

Im allgemeinen war jede Messung einer Wellenlänge das Ergebnis aus vier Einstellungen der betreffenden Linie. Wurde über eine größere Strecke gemessen, so mußte eine empirische Korrektur angewandt werden, um gewisse, sich dann bemerkbar machende Spindelfehler zu beseitigen.

Als Normalen dienten, wie schon eingangs erwähnt wurde, oberhalb  $\lambda = 4282$  die internationalen Normalen und von  $\lambda = 2373$  bis  $\lambda = 4282$  die Normalen von Buisson und Fabry. Unterhalb  $\lambda = 2373$  mußte ich extrapolieren; ich bestimmte dort durch häufiges Messen den Wert der beiden Platinlinien 2356 und 2326 recht genau und verwandte diese Linien ebenfalls als Normalen.

Im großen und ganzen gelang es, eine genügende Übereinstimmung der sich aneinander reihenden Platten zu erhalten. Jede Linie wurde mindestens viermal gemessen. Für gewöhnlich stimmten die Wellenlängen bis auf wenige Tausendstel überein; als größte Unterschiede ließ ich sieben bis acht Tausendstel gelten; nur in wenigen Fällen, bei einzelnen unscharfen bzw. starken Linien, traten Abweichungen bis zu fünfzehn Tausendstel auf. Durch häufig wiederholte Messungen glaube ich mich jedoch auch in solchen Fällen berechtigt, die Tausendstel anzugeben.

Mehrere Platten, die aus der Reihe der anderen Platten herausfielen und eine mehr oder weniger große Verschiebung zeigten, habe ich nicht mitgemessen, da ich ihre Linien auf unverschobenen Platten auch erhalten hatte.

Ich möchte diese Verschiebung am ehesten einer Temperaturänderung des Raumes während der Aufnahme zuschreiben, die ihrerseits die Gitteraufstellung irgendwie beeinflußt. Allein schon der fortdauernd brennende elektrische Lichtbogen, von äußeren Temperatureinflüssen und solchen der Heizung ganz abgesehen, macht, daß die Temperatur des Raumes nicht genau konstant bleiben kann. Eine Temperaturänderung wird sich also am ehesten

bei längeren Aufnahmen bemerkbar machen; damit stimmt gut überein, daß meine kurz belichteten Platten durchweg von Verschiebung frei sind. (Davor, daß nicht alle meine Platten dieselbe konstante Verschiebung zeigen, bin ich wohl dadurch gesichert, daß ich mit Eisen manchmal am Anfang, manchmal am Ende der Aufnahme belichtete, wobei sich ja Verschiebung in entgegengesetztem Sinne zeigen müßte.)

Alle meine Aufnahmen oberhalb  $\lambda = 5700$  dagegen, die ich vier bis fünf Stunden belichten mußte, weisen mehr oder weniger Verschiebung auf. Glücklicherweise konnte ich durch Messen von Calciumlinien, die als Verunreinigung der Kohle hier auftraten und deren Werte nach neuen Normalen schon festgestellt sind, den ungefähren Betrag der Verschiebung bestimmen und danach meine Wellenlängen korrigieren. Da eine solche Korrektur immer etwas unsicher ist, habe ich in meiner Tabelle oberhalb  $\lambda = 5763$  nur die Hundertstel angegeben; oberhalb  $\lambda = 6000$  habe ich ja außerdem, wie schon erwähnt, nur Linien erster Ordnung gemessen, wenn auch unter Benutzung von Normalen zweiter Ordnung. Unterhalb  $\lambda = 2300$  glaube ich ebenfalls keine Tausendstel mehr angeben zu dürfen, da ich auch hier in erster Ordnung messen und zudem extrapolieren mußte.

#### **Tabellen der gemessenen Werte. Vergleichung mit früheren Messungen.**

Ein vollständiges Verzeichnis der bisher über das Platinspektrum erschienenen Literatur findet sich in Kayser's Handbuch (VI, S. 304 bis 306). Ich brauche hier auf dieses Verzeichnis nur zu verweisen und führe in der Literaturübersicht am Schluß meiner Arbeit nur die wichtigeren Arbeiten über das Bogenspektrum an. Es sind dies die Messungen von Rowland und Tatnall (von  $\lambda = 4554$  bis  $\lambda = 2998$  reichend), von Kayser (für den ganzen Bogen), von Eder und Valenta (für den roten Teil) und von Exner und Haschek (für den ganzen Bogen). Gute Photographien des Spektrums finden sich bei Hagenbach und Konen und, in besonders schöner Kupferdruckreproduktion, bei Eder und Valenta.

Zum Vergleich stelle ich die oben angeführten Messungen, die alle noch auf Rowland'schen Normalen beruhen, meinen Messungen in den Tabellen voran. Die Zahlen hinter den Wellenlängen geben die Intensität der Linien an. Ich habe mich im allgemeinen an

Kaysers Intensitätenschätzung gehalten. Kayser unterscheidet Intensitäten von null bis zehn und schätzt die Umkehrlinien nach einer besonderen Skala von drei bis zehn. Da ich eine große Anzahl der von Kayser mit der Intensität null bezeichneten Linien nicht erhielt, habe ich eine Intensität null überhaupt nicht angegeben, sondern meine schwächsten Linien mit eins bezeichnet. Auch sonst habe ich, wenn die Intensität einer Linie mir allzusehr von Kayser's Wert abzuweichen schien, den meiner Schätzung entsprechenden Wert angeführt. Das Feststellen der Intensitäten wird übrigens immer eine mehr oder weniger subjektive Sache bleiben müssen. Die Intensitäten nehmen naturgemäß zu mit der Belichtungszeit, und es erscheint ausgeschlossen, für die einzelnen Stellen des Spektrums allgemein (d. h. für alle Elemente) gültige Normalbelichtungszeiten zu vereinbaren. Innerhalb eines einzelnen Spektrums ist das Schätzen der Intensität, wenn man von Platte zu Platte fortschreitet, an und für sich schon eher objektiv möglich, jedoch hängen die Intensitäten noch von einer Menge von Nebenumständen (z. B. Stromintensität und Bogenlänge) ab, die in den Einzelfällen die Abweichungen herbeiführen.

Bei längerer Belichtung meiner Platten hätte ich vielleicht noch einige der von Kayser, Eder und Valenta und Exner und Haschek erhaltenen schwachen Linien auch bekommen, ich sah aber davon ab, weil einmal bei langer Belichtung der Platten zu leicht Verschiebung eintritt, sodann es in meiner Arbeit darauf ankam, die Wellenlängen hauptsächlich der stärkeren Platinlinien möglichst genau zu bestimmen.

Rowland und Tatnall führen noch Linien an bei 4382,243; 4379,184; 4370,483; 4346,983; 4340,002; 4227,523; 4205,015; 4132,544; 4069,850; 4047,796; 4012,016; 3959,170 und 3627,226 mit von eins bis zehn wechselnden Intensitäten, die ich nicht gefunden habe und die ich in den Tabellen fortgelassen habe, da auch keiner der anderen Beobachter sie anführt und sie keine Platinlinien zu sein scheinen. In den Tabellen der anderen Beobachter habe ich keine Werte fortgelassen, selbst wenn die Linie nur in einer Arbeit sich angeführt findet und auch bei mir fehlt. Es handelt sich in solchen Fällen fast ausnahmslos um Linien kleinster Intensität, die also recht wohl dem Platinspektrum angehören können.

Die Abkürzungen hinter den Intensitätsangaben bedeuten: u = unscharf, U = sehr unscharf, R (reversed) = umgekehrt, d = doppelt, r = nach Rot verbreitet.

Eder u. Valenta	Exner u. Haschek	Kayser	Symons	
—	7258,02 1 u	—	—	
7114,02 2	—	—	—	
6842,86 2	—	—	—	
6760,36 5	6760,40 2	—	—	
10,65 4	10,70 2	—	6710,44 1	
6648,57 2	6648,71 1	—	—	
6523,71 5	6523,78 5	—	6523,48 4	
6490,78 1	6490,78 1 u	—	—	
6399,10 1	—	—	—	
26,86 4	6326,87 3	—	6326,64 2	
18,70 4	18,67 2	—	18,44 2	
6292,11 1	—	—	—	
88,75 3	—	—	—	
—	6283,79 1	—	6283,54 1	
82,53 3	—	—	—	
63,87 1	—	—	—	
37,86 1	—	—	—	
16,24 2	16,76 1	—	—	
6172,80 2	6172,80 1	—	6172,58 1	
41,86 1	—	—	—	
6077,09 1	6077,20 1 u	—	—	
26,28 4	26,28	—	6026,06 2	
24,51 1 u	—	—	—	
5979,33 1	—	—	—	
—	5964,78 1 u	—	—	
5861,08 3	5861,10 2	5861,074 2	5860,84 2	
45,06 4	45,05 4	45,050 4	44,82 4	
40,35 6	40,35 4	40,354 5	40,13 4	
5763,78 3	5763,80 2	5763,778 3	5763,57 2	
62,89 2	62,90 1 u	62,877 3	—	
—	—	28,369 0	—	
00,67 1	—	00,672 0	—	
5699,19 2	5699,27 1 u	5699,190 1	5698,973 1	
84,91 1	—	84,908 2	—	
5560,26 2	5560,28 1 u	5560,245 2	5560,010 1	
26,08 3	26,09 2	26,077 4	25,844 2	
14,32 3	14,34 2	14,324 4	14,090 2	
5478,70 4	5478,71 8	5478,722 6	5478,493 6	
75,99 1	75,98 8	75,996 6	75,772 6	
69,70 1	69,70 1 u	69,714 2	69,493 2	
—	—	52,984 0	—	
—	5390,99 4	5391,010 4	5390,780 4	
—	88,10 2	88,105 2	87,870 2	
—	69,16 3	69,188 4	68,980 4	
—	—	24,799 0	—	
—	19,54 1	19,540 0	19,349 1	
—	—	06,493 0	—	
—	01,20 8	01,182 6	01,015 6	
—	—	5295,918 0	—	
—	5286,39 1 u	86,289 0 u	5286,107 1	
—	—	75,008 0 u	—	
—	—	65,290 0	—	
—	61,03 1	60,982 3	—	
—	57,70 1	57,609 0 u	—	
—	27,82 4	27,782 6	27,630 5	
—	09,10 1 u	08,775 0	—	
—	5194,10 1	5194,050 1	—	

Pt?

Rowland u. Tatnall	Exner u. Haschek	Kayser	Symons
—	5118,62 1 u	5118,583 1	—
—	17,67 1	—	—
—	5095,94 4 u	5095,950 0 u	—
—	59,70 5	59,658 5	5059,482 5
—	—	50,006 1	—
—	—	44,645 6	—
—	44,20 2	44,194 4	44,039 4
—	38,75 1 u	38,681 0	38,545 1
—	—	37,859 0 u	—
—	33,73 1	33,686 4	33,517 2
—	02,84 1	02,762 2	02,620 1
—	4998,15 1	4998,123 2	4997,973 1
—	87,02 1	—	86,826 1
—	80,57 1	80,532 1	80,384 1
—	4879,70 4	4879,700 4	4879,528 4
—	62,60 2	62,577 0	62,386 1
—	54,09 3	54,067 4	53,913 3
—	32,16 1	—	31,963 1
—	31,37 1	31,371 0	31,204 1
—	10,67 1 u	—	—
—	4772,51 2	4772,467 1	4772,296 1
—	48,07 2 u	—	—
—	—	46,046 1	—
—	39,97 2 u	39,924 1	39,745 1
—	37,74 3	37,722 2	37,543 2
—	22,35 1 u ?	—	—
—	4684,25 3	4684,255 4	4684,089 3
—	58,17 5	58,105 5	57,948 4
—	50,20 1 u	50,192 1	50,059 1
—	41,02 4	—	40,819 3
—	—	39,982 4	—
—	4580,81 2	4580,828 2	—
—	80,70 2	80,685 2	4580,535 2
—	77,59 2	77,584 4	77,413 3
—	76,45 1	—	—
—	60,26 4	60,209 4	60,060 2
4554,828 12	54,76 4	54,759 4	54,492 4
52,594 12	52,61 10	52,586 5 u	52,411 5
—	52,11 2	52,116 2	51,931 2
—	48,03 5	48,056 3 u	47,882 3
—	45,85 1	—	—
—	23,20 10 u	23,192 5 u	23,002 4
—	21,10 15 u	21,099 5 u	20,899 5
—	15,83 1 u	—	—
—	14,30 2	—	—
—	11,42 3	11,417 3 u	11,250 2
—	08,75 1	—	—
4498,930 4	4498,93 20 u	4498,926 6	4498,753 6
—	93,33 3	93,350 3	93,179 2
—	89,52 1 u	—	—
—	88,36 1	—	—
—	86,90 2 u	—	—
—	84,89 10 r	84,882 5 u	84,696 4
—	81,81 2	81,808 3	81,638 2
—	80,50 1 u	—	—
—	73,62 2	73,633 3 u	73,452 2
—	65,30 1	—	65,140 1

Rowland u. Tatnall	Exner u. Haschek	Kayser	Symons	
—	4458,82 3	—	4458,625 2	
—	57,23 1	—	—	
—	55,17 2	—	—	
4445,713 5	45,73 4	4445,710 4	45,547 4	
—	43,36 1	—	—	
42,723 20	42,75 15	42,730 6	42,553 7	
—	37,48 4	37,470 4u	37,282 4	
—	30,41 3	—	—	
—	14,45 1	14,420 2	14,254 2	
—	11,60 1	11,580 3	11,407 3	
4391,996 10	4391,97 5	4391,999 4	4391,824 4	
—	84,87 1	—	—	
—	64,63 3	64,624 4	64,450 3	
58,025 4	58,53 3	58,522 2u	58,340 3	
—	—	—	—	
—	43,87 1u	43,852 0	43,658 1	
—	34,87 2	34,827 2	34,658 2	
27,230 10	27,24 5	27,243 4	27,070 4	
—	09,35 1	—	09,175 2	
—	05,68 1	—	—	
—	4291,14 2	4291,070 2	4290,898 2	
4288,217 2	88,25 3	88,215 4	88,050 4	
—	81,94 1u	81,905 1	81,736 1	
—	74,03 2	74,042 2	73,899 2	
—	69,41 1	69,411 2	69,250 1	
—	63,69 2	63,664 2	63,510 2	
—	60,13 1	—	59,930 1	
52,229 3	51,32 1	51,277 1	51,150 1	Pt?
—	47,85 1	47,838 1	47,674 1	
—	—	—	—	
—	01,30 1	01,374 2	01,212 2	
4192,589 5	4192,59 4	4192,577 4	4192,419 4	
64,722 6	64,70 5	64,709 4	64,567 5	
—	—	—	—	
18,838 10	18,84 10	18,854 5	18,704 6	
—	—	—	—	
92,421 2	4092,50 5	4092,426 3	4092,267 2	
81,627 2	81,64 3	81,613 1	81,484 2	
—	—	—	—	
66,094 2	66,10 2	66,087 2	65,941 2	
54,925 2	54,94 2	54,928 2	54,768 2	
—	—	—	—	
—	02,66 1u	02,649 2	02,495 1	
3996,722 3	3996,75 3	3996,720 3	3996,575 3	
—	—	80,746 1	—	
—	—	76,460 1	76,312 1	
—	66,69 2	—	—	
66,504 12	66,51 8	66,507 3	66,356 6	
—	—	—	—	
—	53,79 1	53,780 1	53,643 1	
48,539 5	48,54 4	48,550 4	48,394 4	
25,486 4	25,50 3	25,483 4	25,334 4	
23,106 2	23,13 10	23,105 5	22,965 6	
11,050 2	11,06 2	11,045 3	10,904 3	
—	06,43 1	06,433 2	06,287 1	
—	04,54 2	04,534 3	04,389 3	

Rowland u. Tatnall	Exner u. Haschek	Kayser	Symons	
—	3903,85 2	3903,864 2	3903,720 2	Durch Cyan- Bande verdeckt
3900,874 4	00,88 5	00,873 4	00,730 4	
3898,886 3	3898,90 3	3898,880 4	3898,744 3	
—	91,92 3	—	—	
—	20,04 4	—	—	
18,827 4	18,85 3	18,827 5	—	
—	00,63 3	—	—	
—	00,36 2	—	—	
—	00,02 2	—	—	
—	3720,90 2	—	—	
3717,982 1	—	—	—	Pt?
06,667 7	06,70 3	3706,685 3	3706,515 3	
00,059 5	00,05 4	00,070 4	3699,903 4	
3687,554 3	3687,61 4	3687,582 4	87,415 4	
83,123 3	83,18 3	83,169 4	82,964 3	
81,229 2	—	81,227 0	—	
—	—	75,107 1	—	
74,191 9	74,21 5	74,207 4	74,037 4	
72,142 10	72,16 6	72,165 4	71,995 4	
—	68,55 1	68,564 1	68,395 1	
63,242 3	63,25 3	63,239 4	63,087 3	
59,564 2	59,54 3	59,571 2	59,404 2	
—	54,15 1	54,132 1	53,976 1	
—	52,42 1 u	52,411 1	52,251 1	
43,313 8	43,32 5	43,331 6	43,164 4	
38,944 8	38,94 8	38,956 6	38,791 5	
29,017 5	29,00 2	29,025 3	28,857 2	
28,272 10	28,27 10	28,275 5	28,109 5	
—	—	—	—	
—	24,90 1	—	—	
21,812 2	21,83 1	21,839 2	21,646 1	
—	—	15,443 0	—	
11,060 3	11,07 1	11,057 2	10,897 2	
—	10,95 2	—	—	
—	3594,16 2	—	—	
—	89,33 2 ?	—	—	
3587,555 3	87,54 2	—	3587,400 2	
—	61,90 1 u	—	—	
—	46,60 2 u	—	—	
—	31,04 1	—	—	
28,691 3	28,69 2	3528,700 2	28,526 2	
14,887 3	14,85 2	14,869 4	14,700 2	
05,835 1 u	05,84 1	05,848 1	—	
—	00,45 2 u	—	—	
3498,308 1	—	3498,321 1	—	
91,141 2 u	3491,15 2	91,155 1	3490,995 1	
—	—	88,877 1	—	
85,411 7	85,43 10	85,430 6	85,265 6	
83,561 6	83,58 5	83,588 5	83,429 4	
76,900 3	76,92 2	—	76,755 2	
—	—	72,080 0	—	
—	64,59 5	—	—	
64,080 1 u	64,10 2	64,097 2	—	
54,285 2	54,29 2	54,290 3	54,129 2	
—	48,50 1 u	48,523 1 u	—	
32,023	32,00 2	32,002 2	31,845 2	
—	—	31,495 0	—	

Rowland u. Tatnall	Exner u. Haschek	Kayser	Symons	
3428,110	3428,09 5	3428,079 4	3427,919 4	
26,880	26,87 2	26,887 2	26,719 2	
—	21,87 2	—	—	
—	—	20,493 0	—	
—	—	18,311 0	—	
—	17,20 2	17,227 2	17,067 2	
—	14,61 1	14,610 2	—	
—	08,77 1	—	—	
08,277	08,27 15	08,286 7	08,127 7	
—	06,70 2	06,733 2	—	
—	3380,83 6	—	—	
—	73,17 6 ?	—	—	
—	—	3372,960 0	3372,795 1	
—	—	68,628 2	—	
3367,135 4	67,15 5	67,139 4	67,001 4	
44,037 3	44,05 4	44,031 4	43,904 3	
—	—	42,429 1	—	
—	38,30 1	38,214 2	38,185 2	
—	35,94 2	—	35,831 2	
—	32,33 1	—	—	
—	—	27,234 0	—	
—	25,86 2	25,861 2	25,729 2	
23,921 4	23,95 8	23,914 6	23,801 4	
15,182 5	15,18 8	15,186 4	15,047 4	
—	—	13,186 1	—	
—	12,63 2	12,614 3	12,499 2	
—	11,97 2	11,959 2	—	
—	—	11,504 1	—	
—	02,25 5 ?	—	—	
01,996 12	02,00 10	02,015 8u	01,859 8	
—	00,10 1	00,070 1u	—	
—	—	3298,688 0u	—	
—	3298,22 1u	—	—	
—	—	93,820 0	—	
—	—	93,615 0	—	
3290,370 6	90,35 6	90,363 6	3290,214 5	
—	—	87,245 0	—	
—	—	85,367 0	—	
83,436 2	83,40 4d	83,443 2	83,309 2	} d?
83,332 2	—	83,336 2	83,207 2	
82,097 3	82,10 5	82,104 5	81,976 3	
68,570 3	68,53 8	68,557 4	68,424 3	
—	63,75 1u	63,737 1	—	
61,819 2	61,82 3	61,818 4	61,690 3	
—	61,23 2	61,202 2	61,071 2	
59,859 3	59,87 4	59,866 4	59,734 3	
—	59,29 1	59,282 1	—	
—	—	58,551 0	—	
—	56,63 1u	56,634 1	—	
56,038 5	56,08 10	56,048 6	55,900 5	
—	—	55,356 0	—	
—	—	53,319 0	—	
—	—	52,785 1	—	
52,103 4	52,12 5	52,117 5	51,981 4	
50,475 3	50,48 3	50,481 4	50,354 3	
—	—	48,843 0	—	
—	—	48,623 2	—	



Rowland u. Tatnall	Exner u. Haschek	Kayser	Symons	
—	—	3247,388 2 d ?	—	
—	—	43,533 2	—	
—	—	43,224 0	—	
—	—	41,652 1	—	
3240,323 3	3240,34 4 ?	40,324 5	3240,202 3	
33,541 4	33,58 4	33,550 5	33,425 4	
30,406 4	30,43 6	30,401 5	30,287 4	
27,290 1	27,30 2	27,305 2	27,171 2	
—	—	23,928 0	—	
—	—	22,930 0	—	
—	—	22,680 0	—	
—	—	21,416 0	—	
—	—	20,904 3	20,780 3	
—	—	18,972 0	—	
—	—	18,603 1	—	
12,493 1	12,50 2	12,502 2	12,376 2	
—	08,96 1	08,968 0	08,851 1	
—	08,36 3	—	—	
—	—	07,347 0	—	
04,161 18	04,20 10	04,165 6	04,039 6	
00,830 6	00,83 10	00,848 4	00,711 4	
—	—	3199,215 0	—	
—	—	99,076 0	3198,928 1	
—	3192,62 1	92,635 3	92,509 2	
—	—	91,604 0	—	
—	85,52 1	—	—	
—	84,10 1	—	—	
—	83,55 1	—	—	
—	—	79,650 1	—	
—	—	77,707 1	77,585 1	
—	—	76,081 1 u	—	
—	74,98 1	74,959 2	74,828 1	
—	—	69,006 1	—	
—	60,84 2	—	—	
—	60,03 1	60,314 1	—	
—	59,84 1	59,841 0	—	
—	—	—	—	
3156,683 6	56,70 10	56,686 5	56,563 5	
—	—	54,858 1	—	
—	41,76 3	41,767 4	41,661 3	
39,505 7	39,50 10	39,503 7	39,388 7	
—	—	36,381 0	—	
—	—	34,413 1	—	
—	—	33,785 1	—	
—	—	33,443 1	33,326 2	
—	—	32,187 0	—	
—	—	23,065 0	—	
—	—	22,192 0	—	
—	19,90 2	19,911 4	19,800 2	
—	—	18,547 0	—	
—	14,14 4 ?	—	14,037 1	Ir od. Pd ?
—	—	12,718 0	—	
—	—	04,170 0	—	
—	—	03,704 2	03,598 2	
—	—	03,231 1	—	
—	—	02,710 0	—	
01,070 3	01,09 4	01,077 4	00,962 3	

Rowland u. Tatnall	Exner u. Haschek	Kayser	Symons	
3100,136 5	3100,15 3	3100,146 4	3100,034 4	
—	—	3098,887 ou	—	
—	—	89,780 0	—	
—	—	88,677 0	—	
—	—	87,319 0	—	
—	3084,98 1	84,978 2	3084,863 2	
—	84,23 3	84,217 3	84,123 3	
—	—	82,779 0	—	
—	—	81,172 0	—	
—	79,67 2	79,674 4	79,575 2	
—	—	78,948 0	—	
—	—	75,122 0	—	
—	—	74,938 1	74,834 1	
3072,042 4	72,07 5	72,042 5	71,943 5	
—	70,40 2	70,369 2	70,269 2	
—	—	69,207 2	69,094 2	
64,824 15 R	64,82 50	64,825 6 R	64,710 6 R	
—	—	62,845 0	—	
—	—	62,3 0 U	—	
—	—	61,905 1	—	
59,749 3	59,76 4	59,748 4	59,645 3	
—	—	56,719 0	—	
—	55,41 2	55,402 4	55,320 2	Pt?
—	—	54,8 2 U	—	
—	54,43 1	54,4 2 U	—	
—	—	48,6 2 U	—	
42,745 5 R	42,75 20	42,752 4 R	42,634 4 R	
—	41,34 2	41,323 2	41,215 2	
—	—	39,612 0	—	
36,562 4	36,56 10	36,554 6	36,445 6	
—	26,45 1	26,446 2	26,333 1	
—	—	25,671 2	25,562 1	
—	—	25,179 2	—	
—	24,41 2	24,410 2	24,296 2	
—	22,97 2	22,957 3	22,843 2	
—	—	19,961 0	—	
17,983 2	18,00 5	18,003 4	17,882 4	
—	—	17,450 2	17,323 2	
—	15,51 1	15,510 2	15,388 1	
—	—	15,013 0	—	
—	—	14,636 0	—	
—	12,50 1	12,498 2	12,381 1	
—	11,70 2 u	—	11,547 2	
—	—	10,051 0	—	
—	05,91 2	05,911 2	05,783 2	
—	04,28 1	04,269 2	04,171 1	
—	03,40 1	03,400 2	03,264 1	
02,388 5	02,39 10	02,385 4	02,272 6	
—	01,27 1	01,304 2	01,181 1	
2998,079 15 R	2998,07 30	2998,087 7 R	2997,965 7 R	
—	94,90 1 r	94,916 2	94,783 1	
—	89,93 1	89,915 4	89,803 1	
—	—	88,913 0	—	
—	—	88,177 0	—	
—	—	84,565 0	—	
—	83,87 2	83,882 2	83,753 2	
—	—	—	—	

Rowland u. Tatnall	Exner u. Haschek	Kayser	Symons	
—	—	2982,414 0	—	
—	2978,17 1	78,179 2	2978,063 1	
—	—	74,252 0	—	
—	—	69,965 0	—	
—	—	67,596 0	—	
—	60,90 3	60,864 5u	60,761 3	
—	—	59,825 1	—	
—	59,22 3	59,219 4	59,103 3	
—	—	58,650 0	—	
—	—	51,341 2	51,222 1	Ir?
—	—	50,929 0	—	
—	—	49,900 2	—	
—	—	48,844 0	—	
—	44,89 4	44,879 3	44,762 4	
—	42,88 4	42,880 4	42,762 4	
—	—	41,908 0	—	
—	—	41,219 2	41,093 1	
—	38,91 2	38,935 4	38,812 2	
—	—	33,837 0	—	
—	30,90 2	30,904 4	30,791 2	
—	29,90 20	29,903 8R	29,795 8R	
—	28,21 2	28,226 4	28,107 2	
—	—	27,040 1	—	
—	—	22,381 0	—	
—	21,52 5	21,498 3	21,382 3	
—	—	21,336 1	—	
—	19,47 6	19,451 4	19,342 4	
—	—	16,505 2	—	
—	—	15,278 0	—	
—	—	14,443 0	—	
—	13,69 8	13,655 4	13,543 4	
—	13,39 2	13,361 2	13,245 2	
—	12,90 1	12,884 0	12,769 1	
—	12,42 8	—	12,252 4	
—	—	11,888 0	—	
—	10,57 1	10,569 3	10,446 1	
—	—	08,928 0	—	
—	08,01 2	08,008 4	07,900 2	
—	06,02 6	06,001 4	06,895 4	
—	—	04,258 0	—	
—	—	03,129 0	—	
—	—	01,798 0	—	
—	—	01,282 2	—	
—	—	00,903 0	—	
—	—	2899,764 1	—	
—	2898,01 8	97,988 5	2897,878 5	
—	—	96,245 1	—	
—	94,02 10	93,984 6	93,862 6	
—	93,38 4	93,335 4	93,215 3	
—	—	91,873 0	—	
—	—	91,170 0	—	
—	—	91,030 2	—	
—	90,51 1	90,495 2	90,377 1	
—	88,32 3	88,307 4	88,191 3	
—	—	85,447 0	—	
—	—	84,583 1	—	
—	—	78,823 1u	—	

Rowland u. Tatnall	Exner u. Haschek	Kayser	Symons	
—	2870,59 2	2870,572 4	2870,473 2	
—	—	68,783 0	—	
—	—	55,866 0	—	
—	—	54,781 0	—	
—	53,50 1	53,484 2	53,385 2	
—	53,19 3	53,207 4	53,102 3	
—	49,22 1 u	49,241 1	49,137 1	
—	—	48,406 0	—	
—	—	39,345 2	39,245 1	
—	—	37,643 0	—	
—	37,35 1	37,338 2	37,232 1	
—	34,83 4	34,815 0	34,715 4	
—	33,50 1	—	—	
—	—	31,981 0	—	
—	30,40 20	30,402 8 R	30,295 7	
—	—	25,192 1	—	
—	24,50 8 ?	—	—	
—	—	22,602 2	—	
—	—	22,273 0	—	
—	—	21,179 0	—	
—	18,74 1	18,741 2	18,635 1	
—	18,35 4	18,354 4	18,246 4	
—	—	14,121 0	—	
—	13,09 1	13,080 2	12,979 1	
—	—	10,921 0	—	
—	08,60 2	08,603 4	08,504 3	
—	—	07,396 0	—	
—	—	06,151 0	—	
—	03,34 6	03,338 6	03,235 6	
—	—	00,560 0	—	
—	—	2796,165 1	—	
—	2794,31 2	94,304 5 R	2794,211 5 R	
—	93,74 1	93,736 2	93,644 2	
—	93,39 3	93,372 4	93,269 3	
—	—	90,987 0	—	
—	—	90,593 0	—	
—	—	88,728 0	—	
—	—	75,558 0	—	
—	—	76,859 0	—	
—	—	76,111 1	—	
—	74,90 1	74,880 2	74,624 2	Pt ?
—	74,30 1	74,306 3	74,202 2	
—	74,10 3	74,095 4	73,994 3	
—	73,75 2	73,696 2	73,593 2	
—	73,39 4	—	73,235 3	Fe ?
—	72,95 2	72,925 4	72,824 2	
—	71,80 5	71,750 4 R	71,656 4 R	
—	69,95 3	69,940 4	69,833 4	
—	66,77 1	66,764 5	66,660 2	
—	—	63,299 0	—	
—	—	59,424 0	—	
—	58,30 1 u	58,333 2	58,210 1	
—	—	58,164 0	—	
—	57,80 1	57,799 2	57,701 1	
—	55,01 5	55,003 4	54,914 4	
—	—	54,327 0	—	
—	53,96 4	53,957 3	53,852 3	

Rowland u. Tatnall	Exner u. Haschek	Kayser	Symons
—	—	2753,850 2	2753,765 2
—	2747,70 4	47,701 4	47,605 4
—	44,94 1	44,928 2	44,829 1
—	38,56 3	38,569 4	38,482 3
—	37,64 1	37,656 2	37,563 1
—	37,38 2 ?	—	—
—	—	36,886 0	—
—	34,58 3	34,584 2	34,495 2
—	34,07 5 ?	34,057 8R	33,960 8R
—	33,78 2 u	33,725 5R	33,690 2
—	30,01 4	30,002 5	29,912 5
—	—	24,433 2	25,349 1
—	24,46 1	—	—
—	19,12 15	19,125 6R	19,035 5R
—	—	17,709 0	—
—	15,85 1	15,866 2	15,775 1
—	—	14,613 0	—
—	13,20 4	13,215 4	13,125 4
—	05,99 20	05,985 5R	05,901 5R
—	02,50 20	02,484 6R	02,403 6R
—	—	01,208 0	—
—	2698,51 5	2698,498 6	2698,429 5
—	—	96,069 0	—
—	—	94,314 4	94,235 1
—	—	88,352 2	—
—	—	86,990 0	—
—	77,23 5	77,232 5R	77,150 1
—	74,65 4	74,649 4	74,575 4
—	—	73,707 0	—
—	—	68,748 0	—
—	—	64,723 2	64,636 2
—	59,60 30R	59,535 10R	59,453 10R
—	58,80 2	58,790 2	58,700 2
—	58,27 3	58,260 4	58,171 3
—	—	56,907 0	—
—	—	53,867 0	—
—	50,98 8	50,938 4R	50,855 4R
—	46,98 10	46,969 6R	46,885 6R
—	45,46 2	45,453 4	45,374 2
—	39,43 4	39,434 5	39,348 4
—	—	35,372 0	—
—	28,12 8	28,122 7R	28,030 7R
—	27,48 2	27,484 4	27,391 2
—	—	25,419 2	25,318 1
—	—	19,977 0	—
—	19,66 3	19,668 4	19,576 3
—	16,83 1	16,839 0	—
—	14,70 1	14,701 2	14,620 2
—	—	13,337 0	—
—	—	13,204 0	—
—	—	08,333 0	—
—	—	06,126 0	—
—	03,23 4	03,223 4	03,151 4
—	—	02,182 0	—
—	00,00 1	2599,986 2	2599,916 1
—	—	99,148 0	—
—	2596,10 3	96,081 4	96,014 3

Rowland u. Tatnall	Exner u. Haschek	Kayser	Symons	
—	2587,89 1	2587,890 2	2587,814 1	
—	—	82,415 2	—	
—	74,58 1	74,580 2	74,501 2	
—	72,72 1	72,723 0	—	
—	—	64,263 0	—	
—	—	60,438 0	—	
—	52,33 3	52,326 3	52,255 3	
—	49,56 2	49,552 3	49,474 2	
—	—	48,194 0	—	
—	—	46,986 0	—	
—	—	46,562 0	—	
—	—	44,807 2	—	
—	—	44,042 4	43,983 1	Ir?
—	41,45 1	41,433 2	41,360 1	
—	39,31 3	39,285 3	39,213 3	
—	—	38,361 0	—	
—	36,57 1	36,581 4	36,499 2	
—	36,06 1	36,068 2	35,979 1	
—	29,50 2	29,499 2	29,415 2	
—	24,41 3	—	24,312 3	
—	—	22,616 0	—	
—	—	20,356 0	—	
—	17,26 1	17,273 1	17,189 1	
—	15,68 4	15,666 3	15,583 3	
—	15,13 3	15,119 3	15,034 3	
—	14,17 2	14,165 2	14,076 2	
—	14,00 1	13,999 0	—	
—	—	10,604 0	—	
—	08,59 3	08,589 3	08,501 3	
—	06,03 3	06,014 4	05,923 3	
—	04,15 2	04,128 2	04,046 2	
—	—	03,075 2	03,979 2	
—	—	00,895 0	—	
—	2498,59 3	2498,592 4	2498,496 3	
—	—	97,197 1	—	
—	95,91 3	95,910 4	95,812 3	
—	90,23 3	90,217 2	90,125 2	
—	88,81 2	88,819 4	88,715 2	
—	87,25 5	87,261 4 R	87,169 4 R	
—	83,45 2	83,452 2	83,338 2	
—	—	83,312 2	—	
—	—	81,270 2	—	
—	—	77,365 0	—	
—	—	73,247 0	—	
—	71,10 2	71,092 3	71,005 2	
—	—	69,537 0	—	
—	67,52 6	67,504 6 R	67,440 6 R	
—	—	61,474 0	—	
—	—	60,160 1	—	
—	51,07 3	51,046 3	50,965 3	
—	50,53 1	50,527 2	—	
—	40,16 4	40,158 4 R	40,062 4	
—	—	39,533 1	—	
—	36,77 3	36,771 4 R	36,688 3	
—	—	34,551 0	—	
—	29,17 2	29,186 2	29,096 2	

Rowland u. Tatnall Exner u. Haschek			Kayser		Symons		
—	2428,28	3	2428,206	8R	2428,201	3	Von Kayser als R angesehen
—	28,10	3	—	—	28,032	3	
—	26,53	1	26,523	2	—	—	
—	24,96	1	24,964	2	24,888	1	
—	—	—	20,912	0	—	—	
—	18,14	3	18,151	3	18,056	3	
—	13,15	1	13,138	3	13,047	1	
—	03,18	3	03,180	4R	03,093	4	
—	01,96	2	01,959	3	01,874	2	
—	01,09	2	01,089	1	00,999	1	
—	—	—	2396,762	0	—	—	
—	2396,25	2	96,243	2	2396,169	2	
—	—	—	91,856	0	—	—	
—	89,61	2	89,615	3	89,529	2	
—	—	—	87,448	0	—	—	
—	86,90	2	86,886	0	86,807	1	
—	83,74	3	83,732	4	83,639	3	
—	80,05	1	80,035	0	—	—	
—	78,05	2	—	—	77,957	1	
—	77,36	2	—	—	77,275	1	
—	68,35	3	68,357	4R	68,273	3	
—	57,65	2	57,656	0	57,575	1	
—	57,17	3	57,181	4R	57,100	3	
—	56,40	2	56,415	0	56,332	1	
—	—	—	53,123	0	—	—	
—	47,24	1	47,239	0	47,153	1	
—	46,85	1	46,822	0	—	—	
—	43,52	3	43,468	0	43,389	2	
—	40,27	3	40,255	2	40,173	2	
—	31,06	1	31,047	1	30,965	1	
—	26,20	2	26,185	2	26,099	2	
—	18,40	2	18,371	2	18,289	2	
—	15,60	2	15,58	2	15,493	2	
—	11,05	2	—	—	10,957	2	
—	08,16	2	08,12	3	08,034	3	
—	05,75	1	05,72	2	05,644	1	
—	03,26	3	—	—	03,196	2	
—	2298,86	1	—	—	2298,777	1	
—	98,45	1	—	—	98,360	1	
—	95,81	2	—	—	95,730	2	
—	92,47	2	—	—	92,38	2	
—	89,37	2	—	—	89,26	2	
—	88,27	2	—	—	88,19	6	
—	80,60	1	—	—	80,48	1	
—	76,94	1	—	—	76,84	1	
—	76,49	1	—	—	76,41	1	
—	74,92	1	—	—	74,83	1	
—	74,47	2	—	—	74,38	1	
—	74,16	1	—	—	74,06	1	
—	68,91	2	—	—	68,82	2	
—	57,18	1	—	—	57,11	1	
—	49,98	1	—	—	49,88	1	
—	49,35	1	—	—	49,28	1	
—	45,58	2	—	—	45,50	1	
—	45,15	1	—	—	44,96	1	Pt?
—	34,98	1	—	—	34,90	1	
—	22,71	1	—	—	22,59	1	

Rowland u. Tatnall	Exner u. Haschek	Kayser	Symons	
—	2217,40 1	—	2217,32 1	
—	02,30 1	—	02,18 1	
—	01,10 1	—	01,97 1	
—	—	—	2199,66 1	
—	—	—	96,88 1	Ir ?
—	—	—	90,80 1	
—	—	—	90,14 1	Ir ?
—	—	—	82,74 1	Ir ?
—	—	—	80,45 } 2 d	
—	—	—	80,27 } (R ?)	
—	—	—	74,64 1	
—	—	—	71,25 1 u	
—	—	—	66,58 1 u	
—	—	—	65,11 1 u	Ir ?
—	—	—	53,48 1	
—	—	—	52,02 1 u	
—	—	—	44,19 1	

Zum Schlusse bleibt mir die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Regierungsrat Professor Dr. H. Kayser für die Liebenswürdigkeit, mit der er vorliegende Arbeit anregte und förderte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

### Literatur.

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie I, VI. Leipzig, bei Hirzel.

H. Kayser, Ch. Fabry, J. I. Ames, Secondary standards of wave-length, international system, in the arc spectrum of iron. Adopted by the solar union 1910. *Astrophys. Journal* **32**. 215—216. 1910.

H. Buisson et Ch. Fabry, Mesure de longueurs d'onde pour l'établissement d'un système de repères spectroscopiques. *Journal de phys.* **7**. 169—195. 1908; *Astrophys. Journal* **28**. 169—196. 1908.

H. A. Rowland and R. R. Tatnall, The arc spectra of elements III. Platinum and Osmium. *Astrophys. Journal* **2**. 184—187. 1895.

H. Kayser, Über die Bogenspektren der Elemente der Platingruppe. *Abhandl. d. Berl. Akad.* 1897; *Astrophys. Journal* **7**. 93—113, 173—197. 1898.

J. M. Eder und Valenta, Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirk der Bogenspektren. *Wien. Ber.* **119**. IIa. 519—613. 1910.

F. Exner und E. Haschek, Spektren der Elemente bei normalem Druck. Leipzig, bei Deuticke, 1911.

A. Hagenbach und H. Konen, Atlas der Emissionsspektren. Jena, bei Fischer, 1905.

J. M. Eder und Valenta, Atlas typischer Spektren. *Akad. der Wiss. Wien*, bei Hölder, 1911.

Dem Literaturverzeichnis in Kayser's Handbuch **VI**. 304—306 ist noch hinzuzufügen:

A. Miethe und B. Seegert, Über Wellenlängenmessungen an einigen Platinmetallen im kurzwelligen ultravioletten Spektrum. *Zeitschr. f. wiss. Photogr.* **10**. 245. 1912. (Die Autoren bringen Wellenlängen im Platinspektrum unter 2000.)

W. N. Hartley and H. W. Moss, On the ultimate lines and the quantities of the elements producing these lines, in spectra of the oxydhydrogen flame and spark. *Proc. Roy. Soc. A.* **87**. 38—48. 1912. (In dieser Arbeit werden Restlinien des Platin erwähnt.)



## **Bericht über den gegenwärtigen Stand der Wellenlängenmessungen.**

Von

H. Kayser.

Nach dem Beschluß der International Union for Cooperation in Solar Research waren, nachdem die Normalen erster Ordnung definitiv festgesetzt worden, noch drei Aufgaben zu erledigen:

1. Sind Normalen zweiter Ordnung mit Interferometer zu bestimmen, und zwar aus dem Bogenspektrum des Eisens, soweit möglich.

2. Sind Normalen dritter Ordnung in demselben Spektrum zu messen.

3. Sind die Linien der übrigen Elemente daran anzuschließen. Ich werde in dem folgenden Bericht diese drei Teile gesondert besprechen.

### **1. Normalen zweiter Ordnung.**

Leider ist diese wichtigste Bestimmung nicht sehr wesentlich seit dem letzten Kongreß vorangeschritten. Es lagen damals Messungen von Fabry und Buisson, von Eversheim und von Pfund zwischen  $\lambda$  6494 und  $\lambda$  4282 vor, die so gut übereinstimmten, daß die Mittelwerte als definitive Normalen angenommen wurden. Es hatten ferner Buisson und Fabry bereits Normalen bis  $\lambda$  2373 gemessen.

In der Zwischenzeit hat Eversheim <sup>1)</sup> das Spektrum bis  $\lambda$  3370 ebenfalls erledigt, in vortrefflicher Übereinstimmung mit Buisson und Fabry. Aber einzelne der von diesen Herren gewählten Linien gaben bei Eversheim so schlechte Interferenzen, daß sie sich nicht messen ließen. Eversheim hat dafür andere in der Nähe liegende Linien bestimmt, und dieselben haben dann auch Buisson und Fabry <sup>2)</sup> nachträglich auf ihren Platten gemessen. Pfund hat über weitere Messungen noch nichts veröffentlicht. So haben wir nur zwei Messungsreihen, die ich in Tabelle 1 folgen lasse.

Sobald Angaben von Pfund vorliegen, kann auch für diesen Teil des Spektrums eine definitive Feststellung getroffen werden, und damit wäre der für astrophysikalische Zwecke brauchbare Teil im wesentlichen erledigt. Freilich ist es wünschenswert, daß am langwelligen Ende noch Linien gemessen werden, die uns bis in

Tabelle 1.

Fabry u. Buisson	Eversheim	Differenz	Fabry u. Buisson	Eversheim	Differenz
4233,616	,616	0,000	3805,346	,347	-0,001
4191,441	,444	-0,003	3753,615	,614	+0,001
4147,677	,674	+0,003	3724,379	,380	-0,001
4134,685	,685	0,000	3677,628	,630	-0,002
4118,552	,552	0,000	3676,314	,314	0,000
4076,641	,642	-0,001	3640,391	,392	-0,001
4021,872	,872	0,000	3606,681	,683	-0,002
3977,745	,747	-0,002	3556,879	,882	-0,003
3935,818	,818	0,000	3513,820	,822	-0,002
3907,936	,936	0,000	3485,344	,346	-0,002
3906,481	—	—	3445,155	,154	+0,001
3865,526	,528	-0,002	3399,337	,337	0,000
3850,820	,820	0,000	3370,789	,787	+0,002
3843,261	—	—			

den Anfang des Ultrarots hineinführen. Mit solchen Messungen ist augenblicklich Prof. Eversheim in Bonn und Dr. Burns in Marseille im Institut von Fabry beschäftigt, und es scheint keine Schwierigkeit zu machen, bis  $\lambda$  8000 zu gelangen.

Aber anders liegt es bei kürzeren Wellenlängen. Eversheim hat hier Bestimmungen ausgeführt, die unter sich vortrefflich stimmen, aber von den Angaben von Buisson und Fabry sehr stark abweichen; woran das liegt, ist bisher nicht aufgeklärt, doch gibt der zweite Teil meiner Besprechung Fingerzeige, wo die Aufklärung zu suchen ist. Zunächst sind jedenfalls weitere Messungen abzuwarten.

Es wäre sehr wünschenswert, Normalen auch bei kürzeren Wellen noch zu bestimmen, etwa bis  $\lambda$  2000.

## 2. Messungen im Bogenspektrum des Eisens mit Gitter.

Dem letzten Kongreß der Solar Union hatte ich eine Liste der Eisenlinien von  $\lambda$  6494 bis  $\lambda$  4118 vorgelegt, welche inzwischen gedruckt worden ist.<sup>3)</sup> Dann hat Goos Messungen mit Plangitter ausgeführt, erst die Strecke  $\lambda$  4282 bis  $\lambda$  5325,<sup>4)</sup> dann bis  $\lambda$  6495.<sup>5)</sup> Die äußerst wichtigen Resultate, die in diesen Arbeiten enthalten sind, ebenso in einer weiteren, die mir nur im Manuskript vorgelegen hat, werde ich nachher ausführlich zu besprechen haben. Ferner haben St. John und Ware<sup>6)</sup> Messungen auch mit Plangitter veröffentlicht, die teils auf Mt. Wilson, teils in Pasadena gemacht sind. Sie umfassen die Strecke  $\lambda$  6494 bis  $\lambda$  5975 und  $\lambda$  5658 bis

$\lambda$  5371. Als wichtigste Resultate sind zu nennen die volle Bestätigung der Normalen zweiter Ordnung, und die Beobachtung, daß für die relativ geringe Höhendifferenz zwischen Pasadena und Mt. Wilson die Druckverschiebung eine sehr wesentliche Rolle spielt, wenn die Tausendstel der Angströmeinheit berücksichtigt wird. Bei der großen Verschiedenheit der Druckverschiebung für verschiedene Linien erhält man verschiedene Spektren in der Höhe und in der Tiefe; reduziert man aber die eine Messungsreihe auf denselben Druck, für welchen die andere gilt, mit Hilfe der Beobachtungen von Adams und Gale, so ergibt sich sehr gute Übereinstimmung.

Die umfangreichste Veröffentlichung über das Eisenspektrum steht noch bevor: Dr. Burns hat mit meinem Konkavgitter die Strecke des Eisenbogens von  $\lambda$  5434 bis  $\lambda$  2373 gemessen, und bei allen schärferen Linien eine ausgezeichnete Genauigkeit erreicht. Auf interessante Resultate dieser Arbeit werde ich nachher zu sprechen kommen. In allen vier Arbeiten geben die Autoren an, die erreichte Genauigkeit sei sehr groß, der Fehler erreiche nur wenige Tausendstel. Vergleicht man aber die Teile, die wenigstens in drei Messungsreihen vorkommen — Burns ist leider nur für ein sehr kurzes Stück brauchbar —, so ist man überrascht zu sehen, daß die Differenzen bis zu 0,025 Å. gehen; z. B. die Linie 6103 messen St. John und Ware: 3,183, Kayser 3,192, Goos 3,167; die Linie 5410 messen St. John und Ware: 0,890, Kayser 0,902, Goos 0,878, Burns 0,900.

In der folgenden Tabelle 2 habe ich die Linien, welche von mehreren Beobachtern gemessen sind, zusammengestellt. In der zweiten Kolonne stehen die Normalen zweiter Ordnung, in der fünften der Mittelwert aus den drei Messungen, in der siebenten bis neunten die Abweichungen der einzelnen Beobachter vom Mittel. Über die Kolonne 6 werde ich gleich Weiteres sagen.

Unterzieht man diese Tabelle einer flüchtigen Durchsicht, so kann man leicht auf die Vermutung kommen, daß alle Beobachtungen eine viel geringere Genauigkeit haben, als die Autoren annehmen, oder jeder einzelne der Autoren wird dazu neigen, anzunehmen, die beiden anderen Messungen seien schlecht. Aber ich glaube, ein solcher Schluß ist unberechtigt, jede Messungsreihe hat für sich die beanspruchte Genauigkeit, natürlich mit Ausnahme einzelner weniger Linien, bei denen zufällig größere Fehler vorkommen.

Es ist das große Verdienst von Goos, die Widersprüche zum guten Teil aufgeklärt zu haben. St. John und Ware hatten zum

Tabelle 2.

St. John und Ware	Normal	Kayser	Goos	Mittel	Gruppe	St. J. u. W. — Mittel	Kayser — Mittel	Goos — Mittel
6494,993	993	994	992	993	b	0	-1	+1
62,740		734	743	738	b	-2	+4	-5
30,859	859	848	860	859	b	0	+1	-1
21,363		354	366	361	b	-2	+7	-5
11,678		673	685	679	d	+1	+6	-6
08,044		045	058	049	d	+5	+4	-9
00,026		036	036	033	d	+7	-3	-3
6393,612	612	612	611	612	b	0	0	+1
55,040		045	049	045	?	+5	0	-4
44,159		164	165	163	?	+4	-1	-2
36,851		850	855	852	d	+1	+2	-3
35,341	341	339	341	341	b	0	+2	0
22,693		698	697	696	?	+3	-2	-1
18,028	028	031	028	028	b	0	-3	0
15,310		323	322	318	?	+8	-5	-4
02,520		522	525	522	d	+2	0	-3
01,531		528	531	530	d	-1	+3	-1
6297,800		804	803	802	b	+2	-2	-1
80,623		631	626	627	?	+4	-4	-1
65,145	145	145	146	145	b	0	0	-1
54,267		269	271	269	b	+2	0	-2
52,569		567	566	567	b	-2	0	+1
46,350		345	351	349	d	-1	+4	-2
32,669		669	673	670	d	+1	+1	-3
30,734	734	734	732	734	b	0	0	+2
19,287		289	294	290	b	+3	+1	-4
15,150		153	152	152	?	+2	-1	0
13,437		438	447	441	b	+4	+3	-6
00,322		330	324	325	b	+3	-5	+1
6191,568	568	568	569	568	b	0	0	-1
80,225		230	218	224	d	-1	-6	+6
73,341		350	347	346	b	+5	-4	-1
65,367		387	370	375	?	+8	-12	+5
57,731		740	736	736	b	+5	-4	0
51,636		633	633	634	d	-2	+1	-2
47,844		844	846	845	d	+1	+1	-2
37,701	701	703	701	701	b	0	-2	0
36,998		012	000	003	?	+5	-9	+3
36,626		628	622	625	b	-1	-3	+3
27,913		927	919	920	?	+7	-7	+1
03,183		192	167	181	—	-2	-9	+14
02,179		182	177	179	—	0	-3	+2
6089,571		581	570	574	—	+3	-7	+4
78,470		476	466	471	e	+1	-5	+5
65,492	492	489	492	492	b	0	+3	0
55,983		992	980	985	e	+2	-7	+5
42,083		092	084	086	e	+3	-6	+2
27,059	059	062	057	059	b	0	-3	+2
24,051		047	051	050	e	-1	+3	-1
21,830		821	829	827	Mn	-3	+6	-2
20,178		167	—	172	b?	-6	+5	—
16,668		666	674	669	Mn	+1	+3	-5

Tabelle 2 (Fortsetzung).

St. John und Ware	Normal	Kayser	Goos	Mittel	Gruppe	St. J. u. W. — Mittel	Kayser — Mittel	Goos — Mittel
6013,528		516	519	521	Mn	-7	+5	+2
08,595		580	587	587	d	-7	+7	0
07,961		953	956	957	e	-4	+4	1
03,051		029	041	040	d	-11	+11	-1
5987,050		045	040	045	e	-5	0	+5
84,796		795	788	793	e	-3	-2	+5
83,712		709	703	708	d	-4	-1	+5
76,816		800	796	804	d	-12	+4	+8
75,354		354	352	353	b	-1	-1	+1

St. John und Ware	Normal	Kayser	Goos	Mittel	Gruppe	St. J. u. W. — Mittel	Kayser — Mittel	Goos — Mittel	Burns
5658,836	836	846	835	836	sub d	0	-10	+1	
38,275		289	276	280	sub d	+5	-9	+4	
24,559		562	553	558	sub d	-1	-4	+5	
15,661	661	667	663	661	sub d	0	-6	-2	
02,958		962	958	959	sub d	+1	-3	+1	
5598,279		292	270	280	e	+1	-12	+10	
86,772	772	774	770	772	sub d	0	-2	+2	
76,109		102	105	105	sub d	-4	+3	0	
72,859		858	854	857	sub d	-2	-1	+3	
69,634	633	630	633	633	sub d	-1	+3	0	
65,688		685	672	682	e	-6	-3	+10	
63,613		608	614	612	?	-1	+4	-2	
54,872		878	862	871	e	-1	-7	+9	
43,944		944	945	944	?	0	0	-1	
43,173		184	178	178	e	+5	-6	0	
35,419		420	419	419	a	0	-1	0	
06,784	784	783	784	784	a	0	+1	0	
01,469		469	473	470	a	+1	+1	-3	
5497,522	522	521	522	522	a	0	+1	0	
76,587		581	586	585	d	-2	+4	-1	
76,295		294	300	296	a	+1	+2	-4	
73,917		910	910	912	—	-5	+2	+2	
63,268		272	253	264	—	-4	-8	+11	
62,959		964	952	958	—	-1	-6	+6	
55,616	614	616	—	614	a	-2	-2	—	
46,919		918	924	920	a	+1	+2	-4	
45,039		037	024	033	—	-6	-4	+9	
34,529	527	527	526	527	a	-2	0	+1	527
29,702		701	700	701	a	-1	0	+1	701
24,038		050	033	040	e	+2	-10	+7	057
15,175		184	170	176	e	+1	-8	+6	189
10,890		902	878	890	e	0	-12	+12	900
05,780	780	778	780	780	a	0	+2	0	780
00,507		510	504	507	—	0	-3	+3	504
5393,188		186	186	187	d	-1	+1	+1	185
83,353		360	353	355	e	+2	-5	+2	366
79,588		583	588	586	—	-2	+3	-2	578
71,495	495	490	495	495	a	0	+5	0	496

Ausgleich der Beobachtungen auf Mt. Wilson und in Pasadena die Beobachtungen von Gale und Adams <sup>7)</sup> herangezogen. Diese haben nach ihren Messungen der Druckverschiebung die Eisenlinien in Gruppen geteilt: Die Gruppen a und b zeigen relativ geringe Druckverschiebung, etwa 0,0036 und 0,009 A. pro Atm.; d zeigt große Druckverschiebung, etwa 0,031 A. Von d trennen St. John und Ware einige Linien ab, die sie zu einer Gruppe sub d vereinigen; ihre Verschiebung ist weniger groß, beträgt etwa 0,016 A. Endlich bilden sie eine neue Gruppe e, deren Glieder sich mit Druck nach Violett verschieben. — Die Angabe, zu welcher Gruppe jede Linie gehört, steht in der Kolonne 6 der letzten Tabelle, und ist St. John und Ware entnommen.

Goos hat nun gefunden, daß auch im offenen Bogen unter Atmosphärendruck die Linien sich verschieben können, und zwar hängt die Wellenlänge von der Länge des Bogens, der Stromstärke und von der Stelle des Bogens ab, der man das Licht entnimmt. Aus einer Tabelle von Goos <sup>8)</sup> entnehme ich folgende Zahlen, die einen Vergleich seiner Messungen mit meinen enthalten:

Tabelle 3.

Goos Bogen 3 mm lang	Kayser	Goos Bogen 10 mm lang	Gruppe
5410,878	0,902	0,915	e
5415,170	5,184	5,203	e
5424,033	4,050	4,066	e
5434,526	4,527	4,529	a
5497,522	7,521	7,518	a

Die Messung bei 10 mm langem Bogen ist mit Interferometer gemacht. Die Linien der Gruppe a zeigen stets denselben Wert, bei den Linien der Gruppe e aber werden Zahlen erhalten, die um mehr als 0,03 A. differieren; und zwar wachsen die Wellenlängen mit der Bogenlänge. Goos gibt noch eine zweite Tabelle für die Gegend  $\lambda$  5554 bis  $\lambda$  5658, welche drei Linien der Gruppe e, sonst Linien der Gruppe sub d enthält: erstere zeigen Verschiebungen bis zu 0,03 A., wenn die Bogenlänge von 3—9 mm wächst, meine Zahlen liegen zwischen den Grenzen; die Linien der Gruppe sub d zeigen kleine Verschiebungen, und meine Messungen stimmen im allgemeinen gut. Goos spricht danach die richtige Vermutung aus, daß ich einen längeren Bogen benutzt habe, als er. In der Tat pflege ich einen Bogen von 8—10 mm, aber auch mehr, zu nehmen,

um den langen Spalt des Konkavgitters mit Licht zu füllen, ohne daß das Bild der Elektroden darauf fällt.

Vergleicht man unter diesem Gesichtspunkt die drei Beobachtungsreihen, so erhält man einen ganz anderen Eindruck: die Linien der Gruppe a stimmen fast ausnahmslos bei allen drei Beobachtern gut überein; die Linien der Gruppe b stimmen ebenfalls recht gut, wenn auch nicht ganz so, wie bei a. Auch die Gruppe d geht noch an; es sind von ihr 25 Linien vorhanden, und die Summe der Abweichungen vom Mittel ist: bei St. John und Ware:  $-11$  und  $+24$ , bei Kayser:  $-28$  und  $+35$ , bei Goos:  $-27$  und  $+11$  Tausendstel A. Linien der Gruppe sub d finden sich nur in dem zweiten von St. John und Ware untersuchten Teil des Spektrums; für neun vorhandene Linien sind die Summen der Abweichungen bei St. John und Ware:  $+6$  und  $-8$ , bei Kayser:  $+6$  und  $-35$ , bei Goos  $+16$  und  $-2$ . Hier habe ich also offenbar zu lange Wellenlängen erhalten, Goos zu kurze, entsprechend meinem langen Bogen, Goos' kurzem. — Ganz besonders auffallend zeigt sich daselbe bei der Gruppe e: im ersten Teil des Spektrums sind 7 Linien vorhanden; die Summen der Abweichungen sind: bei St. John und Ware:  $+6$  und  $-18$ , bei Kayser:  $+7$  und  $-20$ , bei Goos:  $+23$  und  $-1$ . Im zweiten Teil finden sich 9 Linien der Gruppe e mit den Abweichungen:  $+11$  und  $-7$ ,  $-65$ ,  $+46$ .

Nicht für alle von den drei Beobachtern gemessenen Linien ist die Größe der Druckverschiebung bekannt, weil Gale und Adams keine Angaben machen. Wahrscheinlich ist der Grund in allen Fällen der, daß diese Linien zur Messung nicht geeignet sind, weil sie sich zu stark oder zu unsymmetrisch verbreitern. Sie werden danach wahrscheinlich auch im offenen Bogen variabel sein. Das bestätigt sich in sehr auffallender Weise: Es sind zwanzig solche Linien vorhanden, die Summen der Abweichungen betragen: bei St. John und Ware:  $+49$  und  $-19$ , bei Kayser:  $+4$  und  $-81$ , bei Goos:  $+60$  und  $-16$ . Also wieder habe ich starke negative Korrektur gegen das Mittel, Goos positive, weil ich längeren, er kürzeren Bogen benutzt hat, als dem Mittel entspricht.

Diese Diskussion führt also zu dem Schlusse, daß wahrscheinlich alle drei Beobachter mit etwa gleicher Genauigkeit gemessen haben, daß aber Goos den kürzesten Bogen, St. John und Ware einen mittleren, ich den längsten benutzt haben. Daher weichen die Angaben von St. John und Ware vom Mittel im Durchschnitt am wenigsten ab, ich am stärksten. Meine Zahlen sind gegenüber

den anderen Messungsreihen zweifellos noch dadurch verschlechtert worden, daß ich einen Ausgleich der Normalen zweiter Ordnung angestrebt habe. Nach den besprochenen Resultaten von Goos war ein solcher Versuch verkehrt, da diese Normalen kurzem Bogen entsprechen. Durch diesen Ausgleich sind offenbar alle Zahlen ungünstig beeinflußt worden, und ich gebe gern zu, daß meine Reihe schlechter geworden ist, als die beiden anderen, und für die Zukunft besser beiseite gelassen wird. Sie hat aber doch mit geholfen, die Verhältnisse aufzuklären, und war insofern nicht überflüssig.<sup>9)</sup>

Wenn trotzdem die Messungen aller drei Beobachter noch so gut übereinstimmen, wenigstens für die Gruppen a und b, allenfalls für d, so liegt das daran, daß die Normalen zweiter Ordnung fast sämtlich den Gruppen a und b angehören, also wenig veränderlich sind. Es hat glücklicherweise bei ihrer Bestimmung eine Art natürlicher Zuchtwahl gewirkt: die stark veränderlichen Linien sind gleichzeitig — wie wiederum Goos in der neuesten Arbeit zeigt —, die Linien, welche sich stark verbreitern, daher bei der Interferometermethode schlechte oder gar keine Interferenzen geben, und sich so von selbst eliminiert haben. Goos zeigt in seiner neuesten Arbeit, daß die Linien der Gruppe a an allen Stellen des Bogens nahezu die gleiche Breite haben. Bei der Gruppe b variiert die Breite von der Mitte zum negativen Pol von 0,07 bis 0,14 A., bei der Gruppe e von 0,14 bis 0,33 A. In der Gruppe e variiert ferner die Breite mit der Stromstärke, zwischen 3 und 9 Amp. wächst sie von 0,31 bis 0,68 A.

Vielleicht gibt diese Verbreiterung einen Schlüssel für die Verschiebung. Wenn die Verbreiterung unsymmetrisch ist — worüber die Messungen von Goos keine Auskunft geben, was aber wahrscheinlich ist —, so könnte die Verschiebung nur eine scheinbare sein, der Kern der Linie an seiner Stelle bleiben. Goos selbst zieht die Hypothese in Erwägung, daß im Bogen je nach den Bedingungen ein verschiedener Druck entstehe, die beobachtete Änderung der Wellenlänge eine wirkliche Druckverschiebung sei. Wenngleich diese Annahme nicht unmöglich ist, macht sie doch Schwierigkeit, und mir scheint, die Resultate widersprechen ihr zum Teil. Z. B. paßt das relative Verhalten der Gruppen d und sub d und das Verhalten von e gar nicht. Ich möchte daher eher meinen, daß der zweifellos vorhandene Zusammenhang zwischen Druckverschiebung und Veränderlichkeit im Bogen dadurch gegeben ist, daß die Linien mit starker Druckverschiebung sich auch stark unsymmetrisch verbreitern,



die Verschiebung im offenen Bogen also nur eine scheinbare ist. Aber die Entscheidung dieser Frage bedarf noch eingehender experimenteller Untersuchung.

Daß auch andere Gründe eine scheinbare Veränderung der Wellenlänge in verschiedenen Teilen des Bogens vortäuschen können, zeigt Burns. Die Linie 2883,7 ist z. B. im Spektrum zweiter Ordnung meines besten Gitters ganz deutlich in zwei Komponenten aufgelöst, deren Abstand nur 0,02 Å. beträgt. Dabei ist am negativen Pol die kurzwellige Komponente etwas stärker, am positiven Pol sehr viel schwächer, als die andere. Wenn die auflösende Kraft geringer wäre, z. B. schon in der ersten Ordnung desselben Gitters, würden beide Komponenten zusammenfließen, man würde sie als eine Linie messen, die am +Pol größere Wellenlänge hätte, als am negativen. Ebenso hat  $\lambda$  2855,0 einen kurzwelligen Begleiter, der am negativen Pol schwach ist, am positiven stärker, als die andere Linie. Burns gibt an, daß im ultravioletten Spektrum des Eisens etwa dreißig solcher Linien vorhanden seien.

Bei ungenügender Auflösung muß solche Linie schief gegen die Nachbarn zu liegen scheinen; ich erinnere mich, daß vor mehreren Jahren einer meiner Schüler, der zur Messung eines Spektrums Eisen darauf photographiert hatte, mir klagte, daß er an einzelnen Stellen verschiedene Wellenlängen erhalte, je nachdem er die Platte am oberen oder unteren Rande messe. Eine Besichtigung der Platte zeigte, daß einzelne Eisenlinien deutlich geneigt gegen die anderen standen; ich konnte mir die Erscheinung damals nicht erklären, und die Platte wurde verworfen. Hier ist wohl auch eine Angabe von Rausch von Traubenberg<sup>10)</sup> zu erwähnen, daß im Wismutspektrum einige Linien gekrümmt gewesen seien, die Mitte der Linien nach kürzeren Wellenlängen verschoben.

Fasse ich alles zusammen, so ergibt sich, daß die Messungen mit guten Gittern alles Wünschenswerte leisten, daß Plangitter ebensogut zu verwenden sind, wie Konkavgitter, daß aber die Aufgabe, eine genügende Anzahl von Normalen dritter Ordnung aus dem Eisenspektrum zu schaffen, schwerer zu erfüllen ist, als man meinte. Man kann nicht jede genügend scharfe Eisenlinie gebrauchen, sondern muß sie sortieren. St. John und Ware wollen alle Linien ausschließen, die größere Druckverschiebung haben, nur die Gruppen a und b beibehalten. Sie haben dabei die Existenz einiger Observatorien in größerer Höhe im Auge, für welche die wirkliche Druckverschiebung die Wellenlängen modifizieren kann. Da diese Fälle

sehr selten sind im Vergleich mit der häufigen Verwendung der Normalen in nicht hoch gelegenen Laboratorien, so kann dieser Gesichtspunkt nicht maßgebend sein. Wenn wir nur die Linien der Gruppen a und b behalten, bleiben so wenig Linien übrig, daß die Tabelle für Normalen dritter Ordnung praktisch wertlos wird. Z. B. auf der Strecke  $\lambda$  5658 bis  $\lambda$  5535 ist nicht eine einzige solche Linie vorhanden. Man muß auch die Linien der Gruppe d, eventuell sogar sub d beibehalten, und nur e streichen. In der Tat zeigt auch die Vergleichung der drei vorliegenden Messungen, daß der Mittelwert der meisten dieser Linien einen mittleren Fehler  $< 0,003$  A. hat, und der Fehler würde noch kleiner werden, wenn nicht meine Messung mit langem Bogen dabei wäre. Damit ist denn auch gesagt, wie man die Messungen noch verbessern kann: während in den Vorschriften der Solar Union bisher nur die Stromstärke angegeben war, haben die schönen Untersuchungen von Goos gezeigt, daß das nicht genügt, es ist vor allem auch die Bogenlänge anzugeben. Goos schlägt vor, sie auf 5 mm festzusetzen, die Stromstärke auf 4 Amp. Letzteres scheint mir etwas wenig, ich würde sagen, 4—6 Amp. Ferner würde es wahrscheinlich gut sein, das Licht vom negativen Pol auszuschließen. Diese Bedingungen werden wohl genügen, um die Wellenlänge bis auf 0,002 A. zu sichern, und größere Genauigkeit ist weder erforderlich, noch bei einer großen Zahl von Linien möglich. — Natürlich wird man sich nicht damit begnügen dürfen, die aus Druckverschiebung gewonnene Gruppeneinteilung einfach zu übernehmen, wenn sie auch im allgemeinen zu passen scheint; sondern eine besondere Untersuchung wird zeigen müssen, welche Linien zu verwerfen sind.

Ich verhehle mir nicht, daß solche Bestimmungen andere Schwierigkeiten mit sich bringen können und vielleicht verfrüht sind: die beste und allein einwandsfreie Art, ein Spektrum mit Hilfe der Eisennormalen zu messen, ist die, daß man das Eisen mit der anderen Substanz gleichzeitig in den Bogen bringt, beide Spektren gleichzeitig erzeugt. Aber ob es für alle Elemente zweckmäßig oder angängig ist, den Bogen so kurz zu nehmen, ob die Wellenlänge des Eisens, vielleicht bei Anwesenheit von wenig Eisen weniger variiert, dies und vieles andere sind Fragen, die erst untersucht werden müssen. Mein Vorschlag könnte sich also nur auf den reinen Eisenbogen beziehen.

In einzelnen Teilen, z. B. im Gelbgrün, erweist sich das Eisenspektrum als wenig geeignet. Man wird mit dem Eisenspektrum

allein wohl sicher nicht auskommen. Ich hatte beim letzten Kongreß vorgeschlagen, das Spektrum des Ba zu Hilfe zu nehmen. Nach den neuen Resultaten wird aber zuerst zu untersuchen sein, wie Ba sich in bezug auf Verschiebung verhält, ob nicht ein anderes Element günstiger ist. Goos teilt mit, daß er Ni untersucht, aber ungünstig gefunden habe, und das kann ich nach Messungen, welche gerade bei mir ausgeführt werden, bestätigen.

### 3. Messungen anderer Spektren nach I. A.

In diesem Teile meines Berichtes beschränke ich mich darauf, anzuführen, welche Spektren bisher nach I. A. neu gemessen worden sind, und innerhalb welcher Grenzen.

Zunächst wäre anzuführen, daß Priest<sup>11)</sup> nach einer besonderen Interferenzmethode die Wellenlängen von 10 Neonlinien zwischen  $\lambda$  6402 und  $\lambda$  5852 gemessen und bis auf Zehntausendstel A. angegeben hat.

Mit Gittern sind folgende Elemente gemessen:

- A:** Stahl<sup>12)</sup> hat eine größere Anzahl von Linien gemessen.
- Ag:** Kasper<sup>13)</sup> hat den Bogen zwischen  $\lambda$  7060 und  $\lambda$  2214, den Funken zwischen  $\lambda$  6693 und  $\lambda$  2245 gemessen, doch waren die Linien meist sehr breit, die Messung vielleicht nicht sehr gut.
- Al:** eine Messung durch Grüner<sup>14)</sup> in meinem Institut wird in Bälde beendet sein. Sie reicht für den Bogen von  $\lambda$  6698 bis  $\lambda$  2129, für den Funken von  $\lambda$  6245 bis  $\lambda$  2263.
- Ba:** Schmitz<sup>15)</sup> hat den Bogen zwischen  $\lambda$  7060 und  $\lambda$  2214, den Funken von  $\lambda$  6693 bis  $\lambda$  2245 gemessen. Burns<sup>16)</sup> hat eine Anzahl Linien von  $\lambda$  8210 abwärts bestimmt, einige dieser Linien hat auch George<sup>17)</sup> gemessen.
- Ca:** Holtz<sup>18)</sup> hat das Bogen- und Funkenspektrum gemessen.
- Co:** Stütting<sup>19)</sup> hat den Bogen zwischen  $\lambda$  7054 und  $\lambda$  5905 gemessen.
- Cr:** Stütting<sup>19)</sup> hat den Bogen von  $\lambda$  7462 bis  $\lambda$  5902 gemessen.
- Hg:** Stiles<sup>20)</sup> hat den Bogen von  $\lambda$  7081 bis  $\lambda$  2258, den Funken von  $\lambda$  6149 bis  $\lambda$  2339 gemessen; eine zweite Messung ist bei mir im Gange.
- Mg:** Nacken<sup>21)</sup> hat den Bogen von  $\lambda$  5711 bis  $\lambda$  2630, den Funken von  $\lambda$  6021 bis  $\lambda$  2812 gemessen.
- Mn:** Kilby<sup>22)</sup> hat Bogen und Funken zwischen  $\lambda$  6021 und  $\lambda$  2812 gemessen.

- Mo:** Weigand<sup>23)</sup> hat den Bogen von  $\lambda$  7134 bis  $\lambda$  4647, den Funken von  $\lambda$  6490 bis  $\lambda$  4714 gemessen.
- Ni:** Stütting<sup>19)</sup> hat den Bogen zwischen  $\lambda$  7122 und  $\lambda$  5901 gemessen. Eine neue Messung von Hamm in meinem Institut ist fast fertig.
- Pb:** Klein<sup>24)</sup> hat den Bogen zwischen  $\lambda$  7228 und  $\lambda$  2088, den Funken von  $\lambda$  6793 bis  $\lambda$  2170 gemessen.
- Pd:** Dhein<sup>25)</sup> hat den Funken zwischen  $\lambda$  6784 und  $\lambda$  1971 gemessen.
- Pt:** Symons<sup>26)</sup> hat den Bogen von  $\lambda$  6710 bis  $\lambda$  2244 gemessen.
- Sb:** Schippers<sup>27)</sup> hat den Bogen von  $\lambda$  6648 bis  $\lambda$  2068 gemessen.
- Sn:** Arnolds<sup>28)</sup> hat eine Messung des Bogenspektrums fast vollendet.
- Sr:** Hampe<sup>29)</sup> hat die Messung fast vollendet.
- Ti:** Kilby<sup>22)</sup> hat Bogen und Funken von  $\lambda$  6261 bis  $\lambda$  2802 gemessen.
- V:** Kilby<sup>22)</sup> hat den Bogen von  $\lambda$  3943 bis  $\lambda$  3126 gemessen.
- Zr:** Bachem<sup>30)</sup> hat den Bogen von  $\lambda$  7169 bis  $\lambda$  2166 gemessen.

Ferner ist zu erwähnen, daß Cooper<sup>31)</sup> Messungen der Spektren von Ca, Cr, Ce, Th veröffentlicht hat. Da er aber selbst die Messungen der beiden letzten Elemente für wertlos erklärt,<sup>32)</sup> und auch die beiden anderen etwa zur Hälfte, so wird man dem übrig bleibenden Rest wenig Vertrauen schenken.

Wie man aus dieser Zusammenstellung erkennt, sind schon für 23 Elemente inklusive Fe neue Messungen vorhanden. Aber die Messungen sind immer nur von einem Beobachter gemacht, und die Erfahrungen an Eisen mahnen zur Vorsicht. Die Untersuchungen sind mit Ausnahme von Hg, Mn, Ti und V sämtlich in meinem Laboratorium nach gleicher Methode ausgeführt, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß sich bei allen Elementen Einflüsse der Bogenlänge und Stromstärke geltend machen, vielleicht noch mehr als bei Eisen. Es wäre daher sehr zu wünschen, daß auch in anderen Laboratorien diese Aufgabe energischer angegriffen würde. Eine gewisse Kontrolle für die Richtigkeit der bei mir ausgeführten Messungen möchte ich noch anführen: vielfach treten in verschiedenen Spektren die gleichen Verunreinigungen auf und sind dann von verschiedenen Beobachtern gemessen. Sie zeigen fast stets eine erfreuliche Übereinstimmung bis auf wenige Tausendstel. Z. B. mißt Klein 2 Mg-Linien im Pb zu 2852,130 und 2795,540; Nacken mißt dieselben Linien im Magnesium zu 2852,128 und 2795,545, Burns die letzte Linie im Fe zu 2795,542, Grünter die erste Linie zu 2852,127. Ich könnte zahlreiche noch besser übereinstimmende Werte anführen.

**Anmerkungen.**

- 1) P. Eversheim, *Ann. d. Phys.* (4) **36**, 1071. 1911.
- 2) H. Buisson et Ch. Fabry, *Ann. d. Phys.* (4) **38**, 245. 1912.
- 3) H. Kayser, *Astrophys. Journ.* **32**, 217. 1910; *Diese Zeitschrift* **9**, 173. 1911.
- 4) F. Goos, *Astrophys. Journ.* **35**, 221. 1912; *Diese Zeitschrift* **11**, 1. 1912.
- 5) F. Goos, *Diese Zeitschrift* **11**, 305. 1912.
- 6) Ch. E. St. John and L. W. Ware, *Astrophys. Journ.* **36**, 14. 1912.
- 7) H. G. Gale and W. S. Adams, *Astrophys. Journ.* **35**, 10. 1912.
- 8) F. Goos, *Diese Zeitschr.* **11**, 309. 1912.
- 9) Goos (*Diese Zeitschrift* **10**, 200. 1912) hat gemeint, bei mir sei außerdem ein Fehler entstanden, weil ich die Platten so gemessen habe, als liege ein normales Spektrum vor. Das halte ich nicht für richtig, da ich nur kurze Stücke der Platte gemessen habe, und stets Messungen der rechten und der linken Plattenhälfte kombiniert habe, wo die Fehler entgegengesetzt sind.
- 10) *Physikal. Ztschr.* **11**, 105. 1910.
- 11) Stahl, *Dissert. Bonn* 1911; *Diese Zeitschrift* **9**, 302. 1911.
- 12) Priest, *Bull. Bur. of Stand* **8**, Nr. 4. 1911.
- 13) Kasper, *Dissert. Bonn* 1911; *Diese Zeitschrift* **10**, 53. 1912.
- 14) Grünter, *Dissert. Bonn* 1913.
- 15) Schmitz, *Dissert. Bonn* 1912; *Diese Zeitschrift* **11**, 209. 1912.
- 16) Burns, siehe in Kayser, *Handbuch der Spektroskopie* **6**, 935 ff.
- 17) George, *Dissert. Bonn* 1913.
- 18) Holtz, *Dissert. Bonn* 1913.
- 19) Stüting, *Dissert. Bonn* 1909; *Diese Zeitschrift* **7**, 73. 1909.
- 20) Stiles, *Astrophys. Journ.* **30**, 48. 1909.
- 21) Nacken, *Dissert. Bonn* 1913.
- 22) Kilby, *Astrophys. Journ.* **30**, 242. 1909.
- 23) Weigand, *Dissert. Bonn* 1912; *Diese Zeitschrift* **11**, 261. 1912.
- 24) Klein, *Dissert. Bonn* 1913; *Diese Zeitschrift* **12**, 16. 1913.
- 25) Dhein, *Dissert. Bonn* 1912; *Diese Zeitschrift* **11**, 317. 1912.
- 26) Symons, *Dissert. Bonn* 1913.
- 27) Schippers, *Dissert. Bonn* 1912; *Diese Zeitschrift* **11**, 235. 1912.
- 28) Arnolds, *Dissert. Bonn* 1913.
- 29) Hampe, *Dissert. Bonn* 1913.
- 30) Bachem, *Dissert. Bonn* 1909; *Diese Zeitschr.* **8**, 316. 1910.
- 31) Cooper, *Astrophys. Journ.* **29**, 329. 1909.
- 32) Cooper, *Astrophys. Journ.* **30**, 400. 1909.

Bonn, März 1913.

(Eingegangen am 17. März 1913.)

**Druckfehlerberichtigung.**

In der Abhandlung von Ludwig Glaser „Eisen als Bezugsspektrum für Wellenlängenbestimmungen“, Bd. XI, S. 375, R. 10 v. u. muß es heißen 6438,469<sup>6</sup> statt 6438,4896.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

---

XII. Band.

1913.

Heft 9.

---

## Über die Abschwächung mit Persulfat.

(III. Mitteilung.)

Von

E. Stenger und H. Heller.

---

In dieser Zeitschrift haben wir in früheren Mitteilungen unsere Befunde bei der Abschwächung mit Persulfat<sup>1)</sup> und unsere Auffassung des chemischen Vorgangs bei dieser Abschwächung<sup>2)</sup> wiedergegeben. Inzwischen sind von anderer Seite und an anderen Stellen weitere Mitteilungen über die gleiche Materie erfolgt, welche uns Veranlassung geben, nochmals ausführlich auf die Persulfatabschwächung zurückzukommen.

Lüppo-Cramer<sup>3)</sup> gibt eine Erklärung des Persulfatprozesses, die er die dispersoidchemische oder kolloidchemische nennt im Gegensatz zu der von uns gegebenen Erklärung des Vorgangs, welche er als die katalytische Theorie bezeichnet. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Erklärungen ist der folgende:

Die dispersoidchemische Theorie erklärt alle die eigenartigen Erscheinungen bei der Abschwächung mit Ammoniumpersulfat, insbesondere auch die von uns gefundene Tatsache, daß der Abschwächungsprozeß im höchsten Maße von dem Chlorgehalt des verwendeten Wassers abhängt, aus der verschiedenen Beschaffenheit, beziehungsweise verschieden großen spezifischen Oberfläche des Negativsilbers in den Lichtern und Schatten.

Die katalytische Theorie hingegen erklärt alle diese Erscheinungen aus dem Vorhandensein bzw. Fehlen von Silberionen in der Abschwächerlösung, indem sie den Abschwächungsprozeß nicht als einen einheitlichen Vorgang auffaßt, sondern unterscheidet zwischen einer langsam wirkenden Abschwächung bei Abwesenheit von Silberionen und einer stark beschleunigten, sobald eine gewisse Menge von Silberionen in der Lösung vorhanden ist.

Schuller<sup>4)</sup> schließt sich in der Erklärung der Persulfatabschwächung in halogenhaltigen Lösungen vollkommen uns an; den Verlauf der Abschwächung in destilliertem Wasser sucht er

durch die Diffusionsverhältnisse, im besonderen durch die mehr oder weniger schnelle Entfernung der gebildeten Silberionen, zu erklären. Wenn auch gegen seine Argumentation nichts einzuwenden sein mag, so halten wir es doch für sehr unwahrscheinlich, daß der Einfluß der Diffusion so erheblich ist, daß er die Erscheinungen der Persulfatabschwächung restlos erklären könnte. — Die von Schuller eingeführte schematische Kurvendarstellung hat wohl den Vorteil guter Vergleichbarkeit und Übersicht bei verschiedener Gradation der nicht abgeschwächten Platten, aber sie gibt kein richtiges Bild der Gradation der abgeschwächten Platten, wir können uns Schullers Ansicht nicht anschließen, daß die von ihm umgezeichneten Platten aus unseren früheren Versuchen in destilliertem Wasser einen „Knick“ aufweisen. Die von Schuller gegebenen quantitativen Resultate stimmen allerdings mit unseren so zahlreichen Versuchen in destilliertem Wasser wenig überein; da er angibt, destilliertes Wasser zu seinen Versuchen benutzt zu haben, wissen wir nicht, worauf die Verschiedenheit der Resultate zurückzuführen ist.

Unsere im folgenden mitgeteilten Versuche führen den Beweis, daß die von uns bei der Persulfatabschwächung beobachteten Vorgänge sich erklären lassen durch katalytische Wirkungen der Silberionen im wesentlichen unabhängig von vorhandener verschiedener Beschaffenheit des Silbers im Negativ.

Eine die Oxydationskraft des Persulfats steigernde Wirkung eines Silberzusatzes ist bei einer großen Anzahl von Oxydationsprozessen von den verschiedensten Autoren einwandfrei nachgewiesen worden. H. Marshall war der erste, welcher Lösungen von Persulfat und Silbersalzen zu Oxydationszwecken verwandte;<sup>6)</sup> nach seinen Angaben bildet sich beim Vermischen einer Lösung von Kaliumpersulfat mit einer Silbernitratlösung Silbersuperoxyd, die Mischung ist ein Oxydationsmittel für eine fast unbegrenzte Zahl organischer Substanzen. Es reicht eine sehr geringe Menge des katalytisch als Sauerstoffüberträger wirkenden Silbersalzes aus. Nach Marshall verwandten die Persulfat-Silber-Mischung zu Oxydationszwecken Procter Smith<sup>6)</sup> zur Überführung von Mangansalzen in Permanganate (quantitative Methode), Dittrich und Bollenbach<sup>7)</sup> zur Oxydation von Halogensilber zu halogensaurem Silber, Dittrich und Reise<sup>8)</sup> zur Oxydation von Bleioxyd zu Bleisuperoxyd (quantitative Methode). R. Kempf<sup>9)</sup> benutzte die gleiche Reaktion zur Oxydation organischer Substanzen, wie Benzol, Hydrochinon,

Chinon, Maleinsäure. Er stellte fest, daß Chinon von Persulfat allein überhaupt nicht oxydiert wurde; die ungleich stärkere Oxydationskraft einer mit Silbersulfat versetzten schwefelsauren Persulfatlösung gegenüber einer solchen ohne Zusatz eines Silbersalzes erhellt auch aus folgenden Maleinsäureoxydationen: Während mit Silbersulfat 60 g Natriumpersulfat in 49 Stunden völlig in Reaktion getreten waren und 4,2 g der überschüssig angewendeten Maleinsäure fortoxydiert hatten, waren ohne Silbersulfat in 490 Stunden noch nicht einmal 40 g Persulfat völlig aufgebraucht und erst 0,9 g Maleinsäure fortoxydiert.

Daß die oxydierende Wirkung von Ammoniumpersulfatlösungen auf Gelatine erhöht wird durch die Anwesenheit von Silber, beobachtete zuerst R. E. Liesegang<sup>10)</sup>. Dessen Resultate bestätigten Nyblin<sup>11)</sup> und Lüppo-Cramer.<sup>12)</sup> Der letztere erweiterte die Versuche Liesegangs insofern, als er die gleiche Wirkung auch bei Anwesenheit gelöster Silbersalze beobachtete. Weitere Versuche über die Gelatineoxydation bei Gegenwart von Silber hat neuerdings J. W. Dodgson<sup>13)</sup> veröffentlicht.

Auch im photographischen Abschwächungsprozeß wurde die

#### **Wirkung eines Silbernitratzusatzes im Persulfatabschwächer**

von verschiedenen Autoren studiert. J. Pinnow<sup>14)</sup> stellte durch Vergleichsversuche fest, daß silbernitrathaltige Vorbäder einen beschleunigenden Einfluß auf die Abschwächung mit Persulfat ausüben. Luther<sup>15)</sup> und Schuller<sup>16)</sup> haben unabhängig voneinander folgenden Versuch angestellt: Man setzt von Anfang an so viel Silbersalz dem Abschwächer zu, daß ein kleines Plus oder Minus an Silbersalz keinen merklichen Einfluß haben kann; die superproportionale Abschwächung verwandelt sich in eine proportionale. Lüppo-Cramer<sup>17)</sup> bemerkte zu Pinnows Versuchen, daß eine Beschleunigung der silberlösenden Wirkung des Persulfats durch Zusatz von Silbernitrat wohl nur unter besonderen Umständen konstatiert werden könne; er selbst konnte weder bei einer Gelatineemulsion von kolloidem Silber, noch bei sorgfältig fixierten und gründlich in destilliertem Wasser gewaschenen Negativen eine Beschleunigung der Persulfatwirkung durch Silbernitrat feststellen (zu je 20 ccm 2,5 % Persulfatlösung [schwach angesäuert] 5 Tropfen 10prozentiger Silbernitratlösung). Schuller<sup>18)</sup> führt an, daß silbernitrathaltige Persulfatbäder (2 ccm einer 10prozentigen Silbernitratlösung auf



100 ccm einer 2 prozentigen Persulfatlösung) viel schneller und energischer abschwächen als eine reine Persulfatlösung. Nach einer neueren, uns liebenswürdigerweise gemachten Privatmitteilung fand Lüppo-Cramer,<sup>18)</sup> daß bei Anwendung stark saurer Persulfatlösungen (1 Tropfen konz. Schwefelsäure auf 100 ccm einer 2 prozentigen Persulfatlösung) keine Beschleunigung durch Silbernitrat eintritt, dagegen wurde bei nicht angesäuerten Lösungen die Beschleunigung beobachtet.

Die Messungsergebnisse einer Reihe von vergleichbaren Versuchen, die zur Aufklärung dieser Verhältnisse dienten, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In Tabelle 2 ist für gewisse Plattenschwärzungen die durch die Abschwächung entstandene Verminderung der Schwärzung in Prozenten der ursprünglichen Schwärzung berechnet. Die in den genannten Tabellen in ihren Zahlenwerten aufgeführten Platten sind teils mit fast neutralen, teils mit schwach oder stärker sauren Persulfatlösungen ohne oder mit Silbernitratzusatz abgeschwächt. Platte 76 ist in einem schwach sauer reagierenden Ammoniumpersulfat des Handels ohne Säure- und Silbernitratzusatz abgeschwächt und zeigt keinen Unterschied von früher unter gleichen Bedingungen behandelten Platten. Die folgenden Platten 77, 78 und 79 sind unter sonst gleichen Bedingungen unter Zusatz von 1 bzw. 5 und 10 ccm einer 1 prozentigen Silbernitratlösung abgeschwächt. Diese Platten zeigen gegen die Platte 76 nur den Unterschied, daß der Schleier etwa doppelt so stark abgeschwächt ist; auch erscheinen dem Auge die wenigstens gedeckten Felder (20—17), deren Werte sich beim Messen in Martens' Polarisationsphotometer vom Schleierwerte nicht unterscheiden lassen, nach der Abschwächung klarer als bei den Platten ohne Silbernitratzusatz. Es hat also in diesem Falle der Silbernitratzusatz nur auf den Schleier und auf die unmeßbar dünn gedeckten Felder im Sinne einer Vergrößerung der Abschwächung eingewirkt. Die Menge des zugesetzten Silbersalzes war ohne Einfluß.

Es lag die Annahme nahe, daß der Einfluß des Silbernitrats bei kurzer Einwirkung einer stärkeren Persulfatlösung deutlicher sein werde (vorher 2 prozentiges Persulfat 2  $\frac{1}{2}$  Minuten, jetzt 5 prozentige Lösung 1 Minute). Die Versuche 80 und 81 bzw. 82 und 83 zeigen, daß auch hier bei Silbernitratzusatz der Plattenschleier doppelt so stark abgeschwächt ist, daß außerdem aber sich die Wirkung des Zusatzes in einer stärkeren Abschwächung über die

unmeßbaren Felder hinaus bis etwa zu einer Dichtigkeit von 0,5 der nicht abgeschwächten Platte erstreckt.

Die briefliche Mitteilung des Herrn Lüpbo-Cramer, daß er eine Beschleunigung der Abschwächung durch Silbernitrat bei Säurezusatz nicht erhalten habe, aber bei nicht angesäuerter Persulfatlösung die Beschleunigung stets eingetreten sei, veranlaßte uns, Vergleichsversuche mit einer aus frisch umkristallisiertem, fast neutral reagierendem Persulfat hergestellten Lösung und mit der gleichen, jedoch stark angesäuerten Lösung (2 Tropfen konz. Schwefelsäure auf 100 ccm einer 2 prozentigen Persulfatlösung) ohne und mit Silbernitratzusatz anzustellen. Die Platten 84—87 bestätigten Lüpbo-Cramers Resultate völlig; während die Abschwächung in neutraler Lösung ohne Silberzusatz (Platte 84) nur unbedeutend ist, steigt sie wesentlich bei Silbernitratzusatz (Platte 85), ohne allerdings das Maß der Abschwächung der sauer reagierenden Bäder zu erreichen. Wurde die Lösung des umkristallisierten Produktes stark angesäuert, so war die Abschwächung ohne und mit Silberzusatz die gleiche und stieg noch etwas über das Maß der Abschwächung bei dem sauer reagierenden Handelsprodukt hinaus (Platte 86 und 87).

Diese Resultate stehen nicht im Widerspruch mit unserer Auffassung des Persulfatprozesses und lassen sich ungezwungen durch dieselbe erklären. Wie bei allen katalytischen Prozessen genügt auch hier eine sehr geringe Menge des Agens, also hier des Silbers, wie dies schon verschiedene Autoren bestätigten;<sup>20)</sup> das Silber dient als Sauerstoffüberträger, und der Verlauf des Prozesses wird durch Vergrößerung der Silbermenge nicht beeinflußt, sondern hängt nur ab von der Menge des Persulfats. Allerdings darf die Silbermenge auch nicht unter einem gewissen, sehr niedrigen Maße zurückbleiben. Bei der Einwirkung einer Persulfatlösung auf das Silber eines photographischen Negativs wird nun die zur Beschleunigung des Prozesses nötige Silbermenge durch den primären Prozeß sofort erzeugt, ein weiterer Zusatz wird im allgemeinen ganz ohne Wirkung sein. Nur an den Stellen, an welchen das Silber sehr fein verteilt ist, wird die katalytische Wirkung des im primären Prozeß entstehenden Silbers nicht sofort in Kraft treten können. Nur an diesen Stellen wird daher die Abschwächung in ihren ersten Stadien durch von außen zugeführtes Silber merkbar beschleunigt werden können.

Etwas anders gestaltet sich das Bild der Abschwächung bei Verwendung fast neutraler Lösungen. Hier wird offenbar der pri-

Tabelle 1.

Platten- nummer	Versuchsbedingungen					Schwärzung				
	Lösungs- wasser	Zusätze	Prozent- gehalt	Ein- wirkungs- zeit		16	15	14	13	
76. Nicht abgeschw. Abgeschwächt	Schwachsauer reagierendes Ammoniumsulfat des Handels	Destilliertes Wasser	Silbernitratlsg. 1 0/0	—	2 0/0	2 1/2 Min.	0,06	0,09	0,14	0,21
77. Nicht abgeschw. Abgeschwächt							—	0,01	0,02	0,05
78. Nicht abgeschw. Abgeschwächt							0,04	0,08	0,13	0,16
79. Nicht abgeschw. Abgeschwächt							—	0,02	0,03	0,05
80. Nicht abgeschw. Abgeschwächt							0,05	0,09	0,14	0,20
81. Nicht abgeschw. Abgeschwächt							0,02	0,03	0,05	0,06
82. Nicht abgeschw. Abgeschwächt							0,05	0,08	0,12	0,17
83. Nicht abgeschw. Abgeschwächt							—	—	—	0,02
							0,03	0,05	0,07	0,12
							0,01	0,03	0,06	0,08
84. Nicht abgeschw. Abgeschwächt	Frisch umkristallis. Ammoniumsulfat	Destilliertes Wasser	Silbernitratlsg. 1 0/0	—	5 0/0	1 Min.	0,03	0,05	0,09	0,12
85. Nicht abgeschw. Abgeschwächt							0,01	0,02	0,04	0,07
86. Nicht abgeschw. Abgeschwächt							0,03	0,06	0,08	0,11
87. Nicht abgeschw. Abgeschwächt							—	0,03	0,06	0,08
88. Nicht abgeschw. Abgeschwächt							0,04	0,07	0,09	0,13
89. Nicht abgeschw. Abgeschwächt							0,01	0,03	0,04	0,08
							—	—	—	—
							—	—	—	—
							—	—	—	—
							—	—	—	—

Tabelle 2.

Platten- nummer	Versuchsbedingungen					Ein- wirkungs- zeit in Minuten
	Lösungs- wasser	Zusätze		Prozent- gehalt		
		Silbernitrat- lösung 1 %	Säure			
76.	Schwach sauer reagierendes Ammonium- persulfat des Handels	Destilliertes Wasser	—	—	2	2 1/2
77.			1 ccm	—		
78.			5 ccm	—		
79.			10 ccm	—	5	1
80.			—	—		
81.			10 ccm	—		
82.			—	—		
83.			10 ccm	—		
84.	Frisch um- kristallis. Ammonium- persulfat	Destilliertes Wasser	—	—	2	2 1/2
85.			10 ccm	—		
86.			—	stark an- gesäuert		
87.			10 ccm			

Tabelle 1.

der Sensitometerfelder vor und nach der Abschwächung

12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	a	b	c	Schleier
0,30	0,39	0,52	0,66	0,82	1,02	1,24	1,46	1,71	1,96	2,18	2,43	2,75	—	—	0,30
0,07	0,11	0,16	0,23	0,28	0,37	0,49	0,61	0,71	0,82	0,97	1,09	1,23	1,36	1,39	0,24
0,26	0,35	0,50	0,66	0,82	1,02	1,22	1,41	1,64	1,93	2,23	2,43	2,79	—	—	0,30
0,08	0,12	0,16	0,20	0,28	0,36	0,46	0,55	0,66	0,80	0,92	1,06	1,23	1,33	1,33	0,20
0,27	0,37	0,51	0,62	0,81	0,99	1,19	1,41	1,59	1,83	2,09	2,36	2,82	—	—	0,30
0,08	0,12	0,16	0,21	0,31	0,35	0,44	0,54	0,63	0,74	0,87	1,00	1,19	1,35	1,40	0,17
0,24	0,34	0,48	0,61	0,76	0,96	1,15	1,34	1,58	1,84	2,07	2,39	2,78	—	—	0,31
0,05	0,09	0,15	0,21	0,27	0,34	0,45	0,53	0,67	0,85	1,01	1,17	1,35	1,45	1,45	0,19
0,18	0,26	0,38	0,49	0,66	0,84	1,02	1,21	1,43	1,66	1,85	2,14	2,45	2,86	—	0,35
0,12	0,18	0,25	0,33	0,45	0,56	0,69	0,84	0,99	1,18	1,31	1,50	1,69	1,93	1,96	0,30
0,18	0,27	0,38	0,48	0,65	0,83	1,02	1,22	1,43	1,66	1,88	2,14	2,45	2,86	—	0,35
0,11	0,14	0,21	0,29	0,42	0,56	0,69	0,82	0,97	1,14	1,30	1,49	1,69	1,91	1,97	0,26
0,18	0,25	0,35	0,46	0,62	0,79	0,96	1,15	1,35	1,59	1,82	2,07	2,39	2,80	—	0,37
0,12	0,17	0,24	0,31	0,43	0,56	0,69	0,84	0,98	1,16	1,34	1,56	1,72	1,92	1,95	0,32
0,20	0,29	0,40	0,56	0,71	0,89	1,08	1,31	1,51	1,78	1,94	2,29	2,61	2,87	—	0,35
0,13	0,18	0,27	0,38	0,50	0,60	0,76	0,93	1,08	1,23	1,40	1,62	1,85	1,98	2,07	0,26
0,12	0,16	0,26	0,39	0,58	0,78	1,03	1,32	1,54	1,83	2,14	2,49	—	—	—	0,43
0,12	0,16	0,25	0,37	0,54	0,72	0,94	1,15	1,35	1,57	1,80	2,02	—	—	—	0,40
0,08	0,12	0,18	0,29	0,43	0,63	0,87	1,11	1,35	1,54	1,82	2,20	2,45	—	—	0,41
0,05	0,07	0,12	0,19	0,29	0,42	0,59	0,74	0,90	1,03	1,16	1,32	1,52	—	—	0,33
0,07	0,11	0,23	0,34	0,51	0,72	0,98	1,23	1,48	1,72	2,00	2,32	2,73	—	—	0,49
—	0,01	0,05	0,07	0,10	0,17	0,27	0,36	0,48	0,58	0,69	0,81	0,95	1,13	1,20	0,31
0,07	0,12	0,22	0,31	0,46	0,65	0,89	1,15	1,42	1,70	2,04	2,33	2,68	—	—	0,53
—	0,02	0,05	0,07	0,12	0,18	0,27	0,34	0,48	0,64	0,75	0,92	1,19	1,45	1,45	0,33

Tabelle 2.

Schwärzung der nicht abgeschwächten Platten

0,3	0,5	0,8	1,0	1,2	1,5	2,0	2,5	3,0	Schleier
Es wurden gelöst in Prozenten der ursprünglichen Schwärzung									
77	70	66	64	61	59	57	55	55	20
68	68	68	65	62	61	59	56	56	33
69	68	65	65	63	61	59	58	58	43
78	69	65	64	61	59	52	51	51	39
33	33	33	32	31	30	30	31	32	14
47	40	33	32	33	32	31	31	33	26
32	32	29	28	27	27	25	28	31	14
38	32	32	31	30	28	28	29	31	26
4	6	8	9	11	12	15	19	—	7,5
34	33	33	33	33	33	37	37	—	20
80	80	75	72	71	67	65	65	—	36
77	74	71	70	69	65	63	59	—	38

märe Prozeß sehr stark verzögert, so daß die zur Beschleunigung nötige Silbermenge nur ganz langsam entstehen kann. Dies zeigt Platte 84, bei welcher das Ansteigen der Abschwächung mit zunehmender Dichtigkeit (superproportionale Abschwächung) auf diese Weise zu erklären ist. Der sekundäre katalytische Prozeß, welcher bei der Abschwächung mit Silbernitratzusatz allein in Wirkung tritt, wird zwar durch Abwesenheit von Säure auch verzögert, aber (wie Platte 85 zeigt) in viel geringerem Maße. Dies ist die Ursache des erheblichen Unterschieds, welcher bei Verwendung neutraler Lösungen durch den Zusatz von Silbernitrat bewirkt wird. Wird die fast neutral reagierende Lösung des frisch umkristallisierten Persulfats stark angesäuert, so verschwindet jeder Einfluß des zugesetzten Silbersalzes (Platte 86 u. 87). Der Abschwächungscharakter der Platte 84 deutet darauf hin, daß sich die Persulfatabschwächung in destilliertem Wasser um so mehr von der proportionalen Abschwächung entfernt und einer superproportionalen Abschwächung nähert, je weniger sauer die angewendete Lösung ist.

#### **Einfluß des Fixierbades auf den darauf folgenden Abschwächungsprozeß.**

Die relative Widerstandsfähigkeit des Schleiers und der ganz schwachen Deckungen gegen die Einwirkung des Persulfats auch in destilliertem Wasser erklärt sich, wie die oben geschilderten Versuche zeigen, daraus, daß sich während der relativ kurzen Einwirkungszeit Silberionen nicht in wirkungsfähiger Menge bilden konnten. Lüppo-Cramer führt dieses Verhalten zurück auf die Bildung von Adsorptionsverbindungen während des Fixierprozesses, welche hauptsächlich in den Gebieten dünnster Negativdeckung, d. h. größter spezifischer Silberoberfläche entstehen. Einige unserer Versuche über den Einfluß des Fixierprozesses seien hier angeführt. Die Zahlenwerte der gemessenen Versuchsplatten sind in Tabelle 3, die daraus errechneten Prozentzahlen in Tabelle 4 enthalten. Verglichen wurden: verschiedene Einwirkungszeiten in frisch angesetzten neutralen (Platte 88, 89) und sauren (Platte 92, 93) Fixierbädern, verschiedener Prozentgehalt frisch angesetzter neutraler Bäder (Platte 88, 90, 91), neutrales und saures Bad unter gleichen Bedingungen (Platte 88, 92), frisch angesetzte und gebrauchte neutrale (Platte 88, 94) und saure (Platte 92, 95) Bäder. Als gebrauchte Bäder fanden solche Verwendung, in welchen in 200 ccm ein Dutzend unbelichtete Platten der Größe  $9 \times 12$  cm ausfixiert waren.

Die Fixierungszeiten von 7, 12, 15 und 22 Minuten waren zum Ausfixieren der Versuchsplatten notwendig; die Zeit von 70 Minuten stellt das Zehnfache der bei diesen Vergleichsversuchen erforderlichen Fixierzeit dar. Die Tabelle 4 zeigt, daß die Dauer des Fixierprozesses von ganz erheblichem Einfluß auf die nachfolgende Persulfatabschwächung ist, sowohl bei Verwendung des neutralen (Platte 88, 89) als auch des sauren (Platte 92, 93) Fixierbades; in beiden Fällen ist die Abschwächung der ganzen Skala wesentlich vermindert und in eine fast vollkommen proportionale (progressive) übergeführt. Der Schleier, welcher in der Persulfatabschwächung verhältnismäßig wenig abgeschwächt wird, wird nach verlängerter Fixierzeit nur unerheblich schwächer angegriffen. Dieses Ergebnis beweist, daß tatsächlich die im Fixierprozeß gebildeten Adsorptionsverbindungen eine Schutzwirkung gegenüber der Persulfatabschwächung ausüben und daß diese Schutzwirkung bei den schwachgedeckten Feldern höher ist als bei größeren Dichtigkeiten. Diese Adsorptionsverbindungen, auf welche Lüppe-Cramer zuerst hingewiesen hat und deren Entsilberungsrückstand Scheffer<sup>21)</sup> mikroskopisch beobachtete, sind neuerdings von Lumière und Seyewetz<sup>22)</sup> quantitativ bestimmt worden. Alle übrigen in den Versuchen angestellten Variationen des Fixierprozesses zeigten keinen Einfluß auf die Persulfatabschwächung.

Unsere Auffassung der Wirkung des Persulfats in halogenhaltigem Wasser wird durch die Ergebnisse unserer Versuche über den Zusatz von Silbernitrat zum Abschwächer und über den Einfluß des Fixierbades in keiner Weise berührt. Der Verlauf der Abschwächung in destilliertem Wasser indessen wird offenbar beeinflusst außer durch das Vorhandensein von Silberionen auch noch durch die Bildung von Adsorptionsverbindungen im Fixierbad. Wir hatten zur Erklärung der Tatsache, daß der Persulfatabschwächer in destilliertem Wasser dem Charakter eines proportionalen (progressiven) Abschwächers mit zunehmender Einwirkungszeit sich bedeutend schneller nähert als alle anderen Abschwächer (auch als der noch bedeutend langsamer arbeitende Chinonabschwächer<sup>23)</sup> und bei sehr langer Einwirkungszeit sehr verdünnter Lösungen sogar schwach superproportional wirkt, die stärkere Konzentration der Silberionen über den stark gedeckten Feldern herangezogen und angenommen, daß durch diese stärkere Konzentration des Silbers der Abschwächungsprozeß an den dichtesten Stellen immer mehr beschleunigt wird.<sup>24)</sup> Nach den Resultaten unserer Versuche über

Tabelle 3.

Plattennummer	Die Platten waren fixiert in Fixiernatron				Platten wurden abgeschwächt in Persulfat			Schwärzung			
			%	Zeit in Min.	gelöst in	%	Zeit in Min.	16	15	14	13
88. Nicht abgeschw. Abgeschwächt	neutrales Bad	Frisch angesetzte Bäder	20	7	Destilliertes Wasser	2	2 1/2	0,02	0,04	0,07	0,10
89. Nicht abgeschw. Abgeschwächt				70				—	—	—	0,02
90. Nicht abgeschw. Abgeschwächt			10	12				0,01	0,02	0,06	0,09
91. Nicht abgeschw. Abgeschwächt				7				0,01	0,01	0,01	0,03
92. Nicht abgeschw. Abgeschwächt	saures Bad	Frisch angesetzte Bäder	20	7				0,01	0,04	0,05	0,09
93. Nicht abgeschw. Abgeschwächt				70				0,06	0,08	0,11	0,15
94. Nicht abgeschw. Abgeschwächt	neutral	Gebrauchte Bäder	20	22				0,03	0,06	0,08	0,13
95. Nicht abgeschw. Abgeschwächt				15				0,03	0,04	0,06	0,08
	sauer	Gebrauchte Bäder	20	22				0,03	0,04	0,07	0,11
				15				—	—	—	—
								0,03	0,05	0,07	0,10
								—	—	—	0,02

Tabelle 4.

Plattennummer	Die Platten waren fixiert in Fixiernatron				Kurze vergleichende Charakteristik	Die Platten wurden abgeschwächt in Persulfat		
			%	Zeit in Minut.		Gelöst in	%	Zeit in Minut.
88. 89.	neutral	frisch anges.	20	7	Zeit der Einwirkung in neutralem frischem Bad	dest. Wasser	2	2 1/2
			70	70				
90. 88. 91.	neutral	frisch angesetzt	10	12	Prozentgehalt in neutralem frischem Bad	dest. Wasser	2	2 1/2
			20	7				
			50	7				
88. 92.	neutr. sauer	frisch anges.	20	7	Neutrales u. saures Bad unter gleich. Bedingung.	dest. Wasser	2	2 1/2
92. 93.	sauer	frisch anges.	20	7	Zeit der Einwirkung in saurem frischem Bad	dest. Wasser	2	2 1/2
			70	70				
88. 94.	neutral	frisch gebr.	20	7	Frisches u. gebrauchtes neutrales Bad	dest. Wasser	2	2 1/2
			22	22				
92. 95.	sauer	frisch gebr.	20	7	Frisches u. gebrauchtes saures Bad	dest. Wasser	2	2 1/2
			15	15				

Tabelle 3.

der Sensitometerfelder vor und nach der Abschwächung

12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	a	b	c	Schleier
0,16	0,24	0,35	0,49	0,67	0,87	1,04	1,25	1,46	1,65	1,86	2,23	2,56	2,83	—	0,43
0,02	0,03	0,07	0,11	0,16	0,26	0,36	0,43	0,50	0,57	0,64	0,74	0,79	0,91	1,05	0,33
0,15	0,23	0,32	0,47	0,62	0,78	0,98	1,17	1,42	1,59	1,85	2,20	2,39	2,72	—	0,42
0,08	0,13	0,19	0,25	0,34	0,42	0,56	0,63	0,76	0,88	1,05	1,15	1,28	1,45	—	0,33
0,16	0,22	0,34	0,48	0,62	0,78	0,98	1,17	1,35	1,56	1,77	2,04	2,20	2,51	2,80	0,41
0,02	0,03	0,06	0,10	0,14	0,21	0,29	0,39	0,47	0,58	0,69	0,77	0,84	0,94	0,97	0,29
0,17	0,23	0,31	0,43	0,57	0,73	0,91	1,06	1,25	1,48	1,66	1,84	1,99	2,22	2,29	0,39
0,01	0,03	0,08	0,10	0,15	0,21	0,29	0,34	0,39	0,47	0,56	0,63	0,69	0,77	0,77	0,29
0,22	0,29	0,43	0,55	0,74	0,95	1,18	1,39	1,72	1,94	2,22	2,45	2,95	—	—	0,35
0,03	0,05	0,09	0,15	0,20	0,30	0,43	0,52	0,65	0,77	0,93	1,03	1,18	1,30	1,33	0,26
0,18	0,29	0,40	0,56	0,70	0,91	1,10	1,36	1,58	1,82	2,07	2,42	2,92	—	—	0,39
0,10	0,15	0,22	0,31	0,39	0,50	0,65	0,77	0,89	0,98	1,06	1,21	1,40	1,50	1,53	0,32
0,18	0,27	0,38	0,54	0,72	0,93	1,13	1,36	1,59	1,82	2,07	2,35	2,70	—	—	0,35
0,02	0,03	0,06	0,10	0,19	0,27	0,39	0,49	0,57	0,68	0,83	0,95	1,09	1,20	1,25	0,33
0,18	0,27	0,38	0,52	0,69	0,90	1,13	1,38	1,62	1,89	2,24	2,62	3,04	—	—	0,37
0,03	0,04	0,08	0,12	0,20	0,26	0,35	0,44	0,57	0,71	0,85	1,01	1,11	1,23	1,32	0,26

Tabelle 4.

Schwärzung der nicht abgeschwächten Platten

0,3	0,5	0,8	1,0	1,2	1,5	1,75	2,0	2,5	3,0	Schleier
Es wurden gelöst in Prozenten der ursprünglichen Schwärzung										
84	78	72	66	66	66	66	67	73	68	23
42	46	46	44	46	46	44	45	47	—	21
84	79	73	70	67	64	61	62	63	65	29
84	78	72	66	66	66	66	67	73	68	23
74	75	70	68	69	68	66	65	66	—	26
84	78	72	66	66	66	66	67	73	68	23
83	76	72	67	64	63	62	60	60	62	26
83	76	72	67	64	63	62	60	60	62	26
83	76	72	67	64	63	62	60	60	62	26
48	46	44	43	42	44	45	49	50	52	18
84	78	72	66	66	66	66	67	73	68	23
88	81	73	69	65	64	63	61	60	—	6
83	76	72	67	64	63	62	60	60	62	26
83	78	71	70	69	66	63	62	62	63	30



den Zusatz von Silbernitrat einerseits und über die Wirkung des Fixierbades auf den nachfolgenden Abschwächungsprozeß andererseits müssen wir unsere alte Anschauung modifizieren. Unsere Versuche über den Zusatz von Silbernitrat zur Abschwächerlösung lehrten, daß zwar der Mangel von Silberionen auf die Abschwächung des Schleiers und der geringsten Deckungen von großem Einfluß ist, daß aber ein Überschuß von Silberionen auf die stark gedeckten Felder nicht abschwächungserhöhend wirken kann, daß daher für die Sonderstellung, die der Persulfatabschwächer auch in destilliertem Wasser einnimmt, insbesondere für den oben erwähnten Übergang in einen superproportionalen Abschwächer, die Aufnahme schützender Substanzen aus dem Fixierbad, welche um so reichlicher ist, je feiner verteilt das Silber im Negativ ist, eine wesentliche Bedeutung hat. Bei der Persulfatabschwächung in destilliertem Wasser ist also die „dispersoidchemische“ Theorie Lüppo-Cramers neben der „katalytischen“ Theorie zur Erklärung heranzuziehen.

#### **Über den Einfluß von Halogenen bei der Einwirkung von Chromsäure bzw. Salpetersäure auf photographische Negative.**

Um zu beweisen, daß der Persulfatprozeß nicht auf einer katalytischen Wirkung des Silbers beruhe, sondern im Prinzip analog verlaufe wie der Angriff anderer oxydierender Substanzen auf das Negativsilber, hatte Lüppo-Cramer<sup>2b)</sup> seine Befunde bei der Einwirkung von Chromsäure und Salpetersäure auf photographische Negative in Gegenwart von Chlorid oder Bromid herangezogen. Er hatte dabei gefunden, daß in den Lichtern eine rein oxydative, silberlösende Wirkung eintritt, während in den Schatten eine Halogenisierung des Silbers stattfindet. Das Resultat dieser differenzierten Wirkung war eine sich zunächst ausschließlich auf die Lichter erstreckende, also „persulfatartige“ Abschwächung. Hierin sah Lüppo-Cramer eine vollständige Analogie mit der Wirkung des Persulfats bei Gegenwart von Halogenen und erklärte beide Erscheinungen in der gleichen Weise; er nimmt an, daß die Schatten infolge der größeren spezifischen Oberfläche des Silbers der Halogenisierung leichter zugänglich sind als die Lichter, daß die Schatten daher innerhalb der Gelatineschicht in Halogensilber verwandelt werden, das Silber der Lichter dagegen erst außerhalb der Schicht nach seiner Lösung in Halogensilber übergeführt wird. Wurden

die so behandelten Platten dann in einer Thiosulfatlösung gebadet, so wurde die Gradation des Negativs infolge der Auflösung des in den Schattenpartien gebildeten Halogensilbers „im Sinne einer gleichmäßigeren Abschwächung über das ganze Bild verändert“. Diese Auffassung überträgt Lüppto-Cramer auf die von uns gefundenen Erscheinungen bei der Einwirkung halogenhaltiger Persulfatlösungen.

Wir hatten die Ergebnisse Lüppto-Cramers über die Einwirkung halogenhaltiger Chrom-, bzw. Salpetersäure beim Einhalten der von ihm angegebenen Mengenverhältnisse nicht bestätigen können,<sup>26)</sup> sondern stets Platten erhalten, deren Felder gleichmäßig mit einer Schicht von Chlorsilber überzogen bzw. in Chlorsilber umgewandelt waren, und welche nach dem Fixierbade Skalen stark zunehmender Deckung im Sinne einer „Oberflächenabschwächung“ ergaben. Nur wenn wir mit halogenhaltigem Chinon durch starken Säurezusatz eine stark beschleunigte Abschwächung erzielen,<sup>27)</sup> hatten wir eine ähnliche Erscheinung wie Lüppto-Cramer beobachtet. Wir haben im Anschluß an die Ausführungen desselben,<sup>28)</sup> welcher wie auch wir<sup>29)</sup> unsere abweichenden Resultate auf den langsamen Verlauf des Prozesses unter unseren Versuchsbedingungen zurückführte, die Versuche mit geringeren Halogenmengen wiederholt und Resultate erhalten, die zum großen Teil mit denen des Genannten übereinstimmen.

Qualitative Versuche. Eine gehärtete Chapman-Jones-Skala wurde behandelt mit einer Mischung aus 30 ccm Wasser, 30 ccm konzentrierter Salpetersäure, 2,5 ccm einprozentiger Chlornatriumlösung (früher 2 ccm einer 10prozentigen Lösung). Resultat: Stärkstgedecktes Feld 1 intensiver abgeschwächt, alle übrigen Felder wie früher mit grauem Chlorsilber bedeckt; nach Fixierbadbehandlung war Feld 1 stärker gedeckt als die übrigen, also persulfatartige Wirkung nicht mehr vorhanden. — Bei Verwendung von Chromsäuremischung (100 ccm einer 2prozentigen Kaliumbichromatlösung mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure) verläuft der Prozeß langsamer und daher deutlicher. Um Lüppto-Cramers Resultate zu erhalten, durften wir nur 0,25—1 ccm konzentrierter Salzsäure (gegen früher 3 ccm) zu 100 ccm Chromsäuremischung zusetzen (bzw. statt 1 g nicht mehr als 0,4 g Bromnatrium). Die wenig gedeckten Felder einer Scheinerskala färbten sich durch Umwandlung in Chlorsilber grau; diese Graufärbung tritt zuerst am dünnsten Felde auf und dehnt sich nach und nach auf die

dichteren Felder aus, und zwar um so schneller, je größer der Halogengehalt der Mischung ist. Diese Grenze der Umwandlung in der Schicht verschiebt sich also sowohl mit steigendem Halogengehalt wie mit steigender Einwirkungszeit von den dünnen zu den dichteren Skalenfeldern und lag bei unseren Versuchen zwischen Feld 15 und Feld 8. (Quantitative Messungen bringt der nächste Abschnitt.) Gleichzeitig mit diesem Umwandlungsprozeß in den dünneren Skalenteilen vollzieht sich ein Lösungsprozeß in den dichteren Teilen. Hier bildet sich Chlorsilber außerhalb der Schicht und lagert sich auf der Schicht ab, und zwar zuerst auf dem dichtesten Feld, dann weiter fortschreitend nach geringen Deckungen hin. Unterbricht man die Einwirkung nach wenigen Sekunden, so sind die dünnsten Skalenfelder bis zur Umwandlungsgrenze mehr oder weniger in graues Chlorsilber umgewandelt, dann kommen einige Felder, welche schwarz und lichtdurchlässiger erscheinen als die dünneren Felder (also gewissermaßen einen „Knick“ in der Deckung ergeben); die folgenden dichteren Felder sind mit dem außerhalb der Schicht entstandenen Chlorsilber mehr oder weniger gleichmäßig bedeckt. Dieser Belag ist abwaschbar bzw. abspülbar im Gegensatz zur Chlorsilberschicht der dünneren Felder. Nach Entfernung des Belags erscheinen die Felder meistens ungleichmäßig abgeschwächt und fleckig. Bei verlängerter Einwirkung verschwinden die mittleren schwarzgebliebenen Felder und die beiden an den Skalenenden einsetzenden Halogensilberbildungen stoßen zusammen. Auch bei erhöhtem Halogengehalt (über 1 ccm) sind die mittleren schwarzen Felder nicht mehr wahrzunehmen; bei 2 ccm Halogengehalt findet sich in unseren Scheinerskalen nur noch der Umwandlungsprozeß. — Ganz analog verliefen die Erscheinungen auf Chapmann-Jones-Platte, sowie bei Zusatz von Bromnatrium. — Nach der Behandlung der in salzsäurehaltiger Chromsäuremischung abgeschwächten Platten im Fixierbad ergaben sich im allgemeinen Skalen von gleichmäßig von den Schatten zu den Lichtern zunehmender Deckung. Nur wenn die Platten äußerst kurz mit der Chromsäuremischung behandelt waren, zeigten die Felder unterhalb der Umwandlungsgrenze, die vorher grau gefärbt waren, etwas stärkere Deckung als die folgenden vorher schwarzen Felder. Es war also ein ganz leichter Knick in der Gradation zu erkennen. Es erfolgt also offenbar die Umwandlung etwas langsamer als die Lösung, bei der ja fortgesetzt eine neue Oberfläche geschaffen wird;<sup>30)</sup> da aber die dünnen Felder bis auf einen ge-

ringen Rest sehr schnell ganz umgewandelt sind, ist dies nur bei ganz kurzer Einwirkungsdauer erkennbar.

**Quantitative Versuche.** Einige der mit salzsäurehaltiger Chromsäure abgeschwächten und dann im Fixierbad gebadeten Platten wurden vor und nach dieser Behandlung ausgemessen. Die Platten 96—98 (Tabelle 5) geben die Einwirkung einer Chromsäuremischung mit einem Zusatz von 0,5 ccm konzentrierter Salzsäure auf 100 ccm in 5, 10 und 20 Sekunden. Platte 99 und 100 mit einem Zusatz von 1 ccm in 5 u. 8 Sekunden. Die Messungszahlen bestätigen das oben Gesagte. Eine Einwirkung von 20 Sekunden ist schon so tiefgreifend, daß nach dem Fixierbade nur geringe Schwärzungsreste zurückbleiben, welche die Skala in ihrer ganzen Ausdehnung fast gleichmäßig bedecken. Bei allen gemessenen Platten bleibt von den dünnsten Feldern bis etwa 0,10 Schwärzung ein relativ erheblicher Rückstand zurück, selbst bei der langen Einwirkungszeit von 20 Sekunden; ein Teil der Negativsubstanz entzieht sich also offenbar der Umwandlung in Chlorsilber bzw. der darauf folgenden Lösung in Thiosulfat.

Berechnet man wieder die Prozentzahlen (Tabelle 6), so lassen sich in den einzelnen Zahlenreihen der Platten 96, 97, 99 und 100 deutlich zwei Teile unterscheiden; die Zahlen sinken nur wenig (fast proportionale Abschwächung) bis zu einer Grenze, welche je nach den Versuchsbedingungen zwischen den Schwärzungen 0,5 und 0,8 liegt. Diese Zone entspricht dem Gebiet der Umwandlung des Silbers in Chlorsilber innerhalb der Schicht. Die Zahlen der folgenden Felder sinken dann ziemlich schnell (superproportionale bzw. Oberflächenabschwächung); es ist dies das Gebiet der Lösung des Silbers. Bei Platte 101 (2 ccm Salzsäure, 5 Sekunden lang) ist die Zweiteilung der Prozentzahlenreihe nicht mehr vorhanden. Die Zahlen bilden hier eine langsamsinkende Reihe.

Es sei darauf hingewiesen, daß der Gesamtcharakter der Abschwächung mit salzsäurehaltiger Chromsäure und darauffolgender Fixierbadbehandlung Ähnlichkeit hat mit der Blutlaugensalzabschwächung in getrennten Bädern, die sich besonders beim Zeichnen der Gradationskurven der abgeschwächten Platten zeigt. In beiden Fällen bleiben die geringsten Schwärzungen relativ gut erhalten und auch die Reihe der Prozentzahlen, die wir der Tabelle 6 beifügen, ist eine ähnliche (Platte 15<sup>31</sup>). Hier wie dort handelt es sich um einen Umwandlungsprozeß mit darauffolgender Lösung des Umwandlungsproduktes.

Tabelle 5.

Plattennummer	Abgeschw. in Chromsäure- mischung unter Zusatz von konz. Salzsäure in ccm	Einwirkungs- zeit d. Abschw. in Sekunden	Schwärzung der Sensitometerfelder vor							
			16	15	14	13	12	11	10	9
96. Nicht abgeschw.	0,5	—	0,07	0,09	0,11	0,13	0,20	0,25	0,37	0,49
Abgeschw. u. fixiert		5	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,07	0,09	0,14
97. Nicht abgeschw.		—	0,02	0,04	0,06	0,10	0,17	0,23	0,35	0,47
Abgeschw. u. fixiert		10	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
98. Nicht abgeschw.	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Abgeschw. u. fixiert		20	Nach dem Fixieren blieb nur eine							
99. Nicht abgeschw.		—	0,03	0,07	0,09	0,15	0,21	0,29	0,40	0,54
Abgeschw. u. fixiert		5	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,08
100. Nicht abgeschw.	2,0	—	0,04	0,06	0,10	0,16	0,21	0,29	0,41	0,54
Abgeschw. u. fixiert		8	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,07	0,10	0,13
101. Nicht abgeschw.	—	—	0,02	0,03	0,06	0,11	0,22	0,30	0,42	0,56
Abgeschw. u. fixiert	2,0	5	—	—	0,02	0,02	0,04	0,08	0,11	0,18

Tabelle 6.

Plattennummer	Abgeschwächt in Chromsäuremischung unter Zusatz von konzent. Salzsäure in ccm	Einwirkungszeit des Abschwächers in Sekunden
96.	0,5	5
97.		10
99.	1,0	5
100.		8
101.	2,0	5
15	Blutlaugensalzabschwächung in getrennten Bädern (Ferrizyankalium 0,5%)	360

Tabelle 7.

Plattennummer	Persulfatabschwächung			Schwärzung			
	in	Prozent- gehalt	Einwirkungs- zeit in Min.	16	15	14	13
102	I.	—	—	0,03	0,07	0,11	0,15
	Abschwächung	2	3	0,03	0,07	0,10	0,15
	II.	2	3	0,00	0,02	0,04	0,05
	Abschwächung						

Tabelle 5.

und nach der Abschwächung u. Behandlung im Fixierbad												Schleier	Bemerkungen
8	7	6	5	4	3	2	1	a	b	c			
0,62	0,82	0,99	1,21	1,42	1,64	1,88	2,14	2,46	2,87	—	0,35	Vor dem Fixieren die Felder niederster Schwärzung in graues Chlorsilber verwandelt, d. mittl. Feld. schwarz, d. stark gedeckt. mit abwischbarem Chlorsilber belegt.	
0,28	0,35	0,58	0,68	0,90	1,08	1,39	1,56	1,71	1,96	2,15	0,14		
0,63	0,78	0,99	1,16	1,39	1,66	1,91	2,14	2,45	2,78	—	0,35		
0,04	0,05	0,11	0,20	0,44	0,51	0,70	0,88	0,97	1,27	1,58	0,16		
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
ganz dünne, fast gleichmäßige Deckung der ganzen Skala übrig.													
0,70	0,94	1,08	1,26	1,50	1,75	2,04	2,26	2,57	2,87	—	0,35	Vor dem Fixieren leichter „Knick“ zw. Feld 10 u. 9. V. d. Fixieren Feld. 16—8 graues Chlorsilber, Felder 7—c teilw. abwischbares Chlorsilber, darzwischen keine schwarzen Felder.	
0,18	0,36	0,56	0,83	1,01	1,18	1,35	1,48	1,59	1,79	2,04	0,25		
0,71	0,94	1,11	1,35	1,58	1,85	2,12	2,34	2,58	—	—	0,41		
0,18	0,39	0,51	0,59	0,67	0,92	1,03	1,14	1,44	1,64	1,85	0,16		
0,72	0,93	1,11	1,31	1,58	1,82	2,10	2,42	2,83	—	—	0,39		
0,33	0,43	0,43	0,50	0,67	0,73	0,91	1,20	1,28	1,39	1,51	0,23		

Tabelle 6.

Schwärzung der nicht abgeschwächten Platten										
0,2	0,3	0,4	0,5	0,65	0,8	1,0	1,2	1,5	2,0	2,5
Es wurden gelöst in Prozenten der ursprünglichen Schwärzung										
80	74	74	71	56	55	42	42	36	30	30
95	96	96	95	93	93	88	84	68	61	59
86	86	90	86	78	68	55	38	33	33	36
76	76	76	75	75	67	57	55	55	51	48
82	74	74	70	64	60	60	60	58	56	52
81	77	75	72	68	66	56	52	46	42	37

Tabelle 7.

der Sensitometerfelder vor und nach der Abschwächung														Schleier	
12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	a	b		c
0,23	0,34	0,50	0,64	0,87	1,08	1,30	1,55	1,82	2,01	2,31	2,51	—	—	—	0,44
0,19	0,27	0,22	0,29	0,36	0,48	0,56	0,66	0,77	0,89	1,02	1,15	1,27	1,35	1,35	0,43
0,06	0,10	0,12	0,14	0,17	0,20	0,20	0,23	0,26	0,32	0,41	0,45	0,57	0,62	0,62	0,41

### Vergleich der Chromsäure- und Salpetersäurewirkung mit der Persulfatwirkung.

Wenn wir also nach diesen Ergebnissen die Beobachtungen Lüppo-Cramers über die Einwirkung halogenhaltiger Chromsäuremischung bzw. Salpetersäure auf das Negativsilber im wesentlichen bestätigen können, so kann dies doch an unserer Auffassung des Persulfatprozesses in halogenhaltigen Lösungen nichts ändern. Wir glauben auch weiterhin, daß diese Prozesse verschiedener Natur sind; denn die Analogie der beiden Vorgänge ist, wie wir auch schon früher ausführlich dargelegt haben,<sup>32)</sup> keine sehr weitgehende. Lüppo-Cramer sucht beide Vorgänge durch die qualitative Verschiedenheit der Bildsubstanz in den Lichtern und Schatten zu erklären; wir haben im Verlaufe der Diskussion eine solche Verschiedenheit niemals bestritten, sind vielmehr, wie oben dargelegt, auch der Ansicht, daß eine solche vorhanden ist. Wir bestreiten selbstverständlich auch nicht, daß das fein verteilte Silber der Schatten leichter in Halogensilber umwandelbar ist als das dichtere der Lichter, und daß dieser Umstand für die Erklärung der Chromsäure- und Salpetersäureabschwächung von Wichtigkeit ist. Wenn also auch das Verhalten der Negative gegen halogenhaltige Chromsäure „dispersoidchemisch“ erklärt werden kann (uns scheint daneben auch die verschieden starke Bildung von Silberionen, welche in den dünneren Feldern eine genügende Anzahl von Chlorionen zur Bildung von Chlorsilber in der Schicht vorfinden, während bei den dichteren Feldern die Bildung von Chlorsilber in der Hauptsache erst außerhalb der Schicht stattfinden kann, von wesentlicher Bedeutung zu sein), so erscheint uns die Übertragung dieser Erklärung auf die Vorgänge beim Abschwächen mit halogenhaltiger Persulfatlösung nicht gegeben. Ebenso wenig wie wir die „dispersoidchemische Theorie“ Lüppo-Cramers für den Persulfatprozeß gelten lassen, ebenso sehr liegt es uns fern, unsere „katalytische“ Erklärung auf die von Lüppo-Cramer in die Diskussion eingeführten Erscheinungen bei Chinon, Salpetersäure und Chromsäure übertragen zu wollen, wie er dies anzunehmen scheint.<sup>33)</sup>

Das Verhalten der mit halogenhaltiger Chromsäurelösung und halogenhaltiger Persulfatlösung behandelten Platten im Fixierbad ist ein vollständig verschiedenes. Während die Chromsäureplatten im Fixierbad eine weitgehende Gradationsänderung erleiden, ist dies bei den mit chlorhaltiger Persulfatlösung abgeschwächten Platten

nicht der Fall. Lüppe-Cramer<sup>34)</sup> gibt hierfür folgende Erklärung: „Bei der Persulfatwirkung bilden sich nur ganz minimal dünne Schutzhüllen von Chlorsilber, die aber doch schon genügen, um dem Angriff durch das Oxydationsmittel Einhalt zu gebieten.“ Nach dieser Erklärung müßte man erwarten, daß nach einer vorangegangenen Persulfatabschwächung in chlorhaltigem Wasser eine darauf folgende Abschwächung in destilliertem Wasser unterhalb des bei der ersten Abschwächung gebildeten Knicks, also im Gebiete der durch eine Halogensilberhülle gebildeten Schutzwirkung unwirksam ist. Unsere früheren Versuche über mehrmalige Abschwächung, welche ergaben, daß die Abschwächung in destilliertem Wasser nach einer vorangehenden Abschwächung in chlorhaltigem Wasser genau so wirkt wie bei einer unabgeschwächten Platte, sind hier nicht beweiskräftig, weil eine schützende Chlorsilberhülle durch das halogensilberlösende Natriumsulfit-Unterbrechungsbad entfernt worden sein könnte. Der Versuch wurde deshalb unter Weglassung des Unterbrechungsbades qualitativ und quantitativ wiederholt. Die Resultate entsprachen den früheren. Die vorher in chlorhaltigem Leitungswasser abgeschwächte Platte wurde durch ein darauffolgendes Persulfatbad in destilliertem Wasser genau so abgeschwächt wie eine nur einmal in destilliertem Wasser abgeschwächte Platte, gleichgültig, ob die Platte zwischen den beiden Abschwächungen getrocknet worden war oder nicht. Recht instruktiv war auch der folgende Versuch. Eine Platte wurde nach dem chlorhaltigen Persulfatbade in reines destilliertes Wasser gelegt; der nach der Abschwächung sehr stark ausgeprägte Knick ging im destillierten Wasser allmählich zurück, indem bei der Nachwirkung des Ammoniumpersulfats im destillierten Wasser die unterhalb des Knicks liegenden Felder nach und nach in dem Maße, wie das chlorhaltige Wasser in der Schicht durch destilliertes Wasser in der Schicht ersetzt wurde, abgeschwächt wurden.

Tabelle 7 enthält die Messungsergebnisse einer zweimal abgeschwächten Versuchsplatte; die daraus errechneten Prozentzahlen finden sich in Tabelle 8. Bei der ersten Abschwächung in chlorhaltigem Wasser war der charakteristische Knick zwischen Feld 11 und 10 entstanden, welcher in der zweiten Abschwächung wieder verschwand. Die Prozentzahlen der ersten Abschwächung lassen einwandfrei den Charakter der persulfatartigen Abschwächung erkennen, die darauffolgende Abschwächung in destilliertem Wasser verwandelt die Gesamtabschwächung in eine fast rein proportionale.



Naturgemäß bleiben hierbei die Prozentzahlen der Abschwächung in Feldern geringster Deckung etwas zurück, da hier ja die erste Abschwächung nur wenig gewirkt hat, und erst die zweite Abschwächung die Hauptarbeit leistete. Dies tritt noch deutlicher

Tabelle 8.

Plattenummer	Schwärzung der nicht abgeschwächten Platte									
	0,2	0,3	0,5	0,8	1,0	1,2	1,5	1,75	2,0	2,5
	Es wurden gelöst in Prozenten der ursprünglichen Schwärzung									
102. {	I. Abschwächung	10	20	44	57	57	58	58	56	54
	I. u. II. Abschwächung	71	72	76	79	81	83	85	85	84
II. Abschwächung allein		61	52	32	22	24	26	27	27	28

hervor aus den Differenzen der Prozentzahlen der ersten und der Gesamtabschwächung, welche ebenfalls in Tabelle 8 angegeben sind und die Wirkung der zweiten Abschwächung bezogen auf die ursprüngliche Schwärzung darstellen. Es entsteht also bei der Abschwächung in chlorhaltigem Wasser keine Schutzwirkung durch eine Chlorsilberhülle.

#### Versuche über die Persulfatwirkung auf Schichten von gleicher Silberbeschaffenheit.

Die dispersoidchemische Theorie wird nur dann ihre Berechtigung haben, wenn Silber von zweifellos gleicher Beschaffenheit in verschiedener Konzentration in Gelatine verteilt oder in verschieden dicker Schicht die Erscheinungen, die wir als spezifische Persulfatwirkung auf photographische Negative festgestellt haben, nicht zeigt. Versuche in dieser Richtung sind von Scheffer,<sup>35)</sup> Lüppo-Cramer<sup>36)</sup> und von Schuller<sup>37)</sup> (und nach Schullers Mitteilung auch von Luther) angestellt worden. Während Scheffer, Schuller und Luther übereinstimmend gefunden hatten, daß sich das Silber in geringer Konzentration bzw. in geringer Schichtdicke als widerstandsfähiger gegen den Persulfatangriff erwies als in größerer Konzentration bzw. Schichtdicke, hat Lüppo-Cramer ein entgegengesetztes Ergebnis gehabt. Wir selbst haben quantitative Versuche angestellt, deren Resultate die katalytische Theorie bestätigen, und zwar untersuchten wir die Wirkung auf Silber gleicher Beschaffenheit

I. in verschiedener Konzentration bei gleicher Schichtdicke und  
 II. in gleicher Konzentration bei verschiedener Schichtdicke.

I. Wir bedienten uns der von Lüpbo-Cramer angegebenen Methode. Verschieden große Mengen einer Silberkolloidlösung wurden zu gleichen Mengen 10 prozentiger Gelatinelösung zugefügt. Die Silbersollösung wurde nach der Dextrinreduktionsmethode Carey Leas<sup>38)</sup> und nach uns von Lüpbo-Cramer freundlichst gemachten brieflichen Angaben hergestellt. In Anwendung kamen vier Konzentrationen, und zwar:

A.	1 ccm	5 ‰	Silberkolloidlösg.	in 100 ccm	10 ‰	Gelatinelösg.
B.	10 „	5 ‰	„	„ 100 „	10 ‰	„
C.	20 „	5 ‰	„	„ 100 „	10 ‰	„
D.	100 „	5 ‰	„	„ 100 „	10 ‰	„

Es wurden Platten der Größe  $6 \times 9$  cm mit je 3 ccm dieser vier Lösungen gegossen (die Platten sind hellgelb (A) bis dunkelbraun (D) gefärbt). Diese Platten wurden in ca. 1 cm breite Streifen geschnitten und diese in je 10 ccm der Abschwächerlösung im Reagenzglas behandelt. Es wurden die zur völligen Entfärbung der Platten in den Persulfatlösungen, zu denen ein schwach sauer reagierendes Handelsprodukt verwandt wurde, notwendigen Zeiten genau gemessen.

#### 1. Versuche mit 2 ‰ Persulfatlösung in destilliertem Wasser.

Zur völligen Entfärbung waren notwendig bei:

Platte A.	225 Sekunden	(Mittel aus 6 Versuchen)
„ B.	210 „	( „ „ 7 „ )
„ C.	255 „	( „ „ 7 „ )
„ D.	540 „	( „ „ 3 „ )

Aus diesen Resultaten, welche bei den einzelnen Versuchsreihen, aus denen das Zeitmittel genommen wurde, nur unbedeutend voneinander abwichen, ergibt sich deutlich, daß bei den Platten B, C und D ein stärker abschwächendes Agens wirksam ist, als bei der Platte A, deren Entfärbung, trotzdem sie nur den zehnten Teil der Silbermenge der Platte B enthält, etwas länger braucht als die der Platte B; während bei B, C und D der Lösungsprozeß durch die katalytische Wirkung des gelösten Silbers beschleunigt wird, ist die Silbermenge in A zu gering, um diesen Effekt hervorzubringen. Die Richtigkeit dieses Schlusses wird durch die folgenden Versuche bestätigt:

## 2. Versuch mit 2% Persulfatlösung in destilliertem Wasser unter Zusatz von Silbernitrat.

Zu 10 ccm der Persulfatlösung wurden 0,5—5 ccm einer 1 prozentigen Silbernitratlösung zugesetzt. Es zeigte sich, daß die Menge des zugesetzten Silbernitrats für die Wirkung belanglos ist, daß also 0,5 ccm nicht anders wirken als 5 ccm. Zur völligen Entfärbung waren notwendig bei:

Platte A	120 Sekunden	(Mittel aus 5 Versuchen)
„ B	210 „	( „ „ 4 „ )
„ C	255 „	( „ „ 2 „ )
„ D	540 „	(1 Versuch)

Es macht sich also ein erheblicher Einfluß des zugesetzten Silbernitrats bei Platte A geltend; bei den Platten B, C und D ist kein Einfluß feststellbar, die verbrauchten Zeiten sind gleich denjenigen ohne Silbernitratzusatz.

Wir hatten bei der Abschwächung von Scheinerskalen unter Zusatz von Silbernitrat bei Verwendung eines schwach sauer reagierenden Persulfats (Handelsprodukt) gefunden, daß nur der Schleier und die geringsten Schwärzungen stärker angegriffen werden als ohne Silbernitratzusatz; es herrscht also vollständige Übereinstimmung zwischen beiden Versuchsreihen.

## 3. Versuch mit 2% Persulfatlösung in destilliertem Wasser unter Zusatz von Kochsalz.

Nach unseren Beobachtungen bei der Abschwächung von Scheinerplatten in halogenhaltigen Lösungen war zu erwarten, daß die Entfärbung der Silbersolgelatineplatten durch Zusatz ganz geringer Mengen einer Chlornatriumlösung bedeutend verlangsamt werden würde. Unsere Versuche bestätigten diese Erwartung. Zum völligen Entfärben waren notwendig bei:

Pl. A	bei Zusatz von 0,1 ccm einer 1% ig. Chlornatriumlösg.	420 Sek. (Mittel aus 3 Vers.)
„ B	„ „ „ 0,25 „ „ „	960 „ (1 Versuch)
„ C	„ „ „ 0,4 „ „ „	mehr als eine halbe Stunde
„ D	„ „ „ 1,0 „ „ „	mehr als eine Stunde.

Mit zunehmender Konzentration des Silbers war eine steigende Kochsalzmenge nötig, um den Entfärbungsprozeß beträchtlich zu verlangsamen.

Für die einzelnen Silberkonzentrationen ergeben sich also je nach den Versuchsbedingungen für die Entfärbungszeiten folgende Reihen:

Versuchsbedingungen	Silberkonzentrationen			
	A	B	C	D
	Entfärbungszeit in Sekunden			
2) Persulfat + Silbernitrat	120	210	255	540
1) Persulfat	225	210	255	540
3) Persulfat + Chlornatrium	420	960	mehr als $\frac{1}{8}$ Stunde	mehr als 1 Stunde

Die Erscheinung der völligen Entfärbung bzw. Lösung des Silbers ist unter Chlornatriumzusatz nur bei den Platten A ganz rein und frei von jeder Nebenerscheinung wahrzunehmen. Bei den Platten mit größerem Silbergehalt (B, C, D) bildet sich je nach den Bedingungen nach kürzerer oder längerer Zeit ein Chlorsilberbeschlag, welcher kaum in der Durchsicht, wohl aber in der Aufsicht wahrnehmbar ist, und dessen Bildung unter den verschiedenen Versuchsbedingungen von Interesse ist.

Bei den Platten A sind offenbar der Silbergehalt und die Lösungsgeschwindigkeit zu gering, um die Bildung eines Beschlags zu bewirken; auch bei Erhöhung des Chlornatriumzusatzes bis zu 1 ccm war ein Beschlag nicht wahrnehmbar. Bei den Platten B ist die Beobachtung von Bedeutung, daß der Beschlag eher auftritt, wenn weniger Chlornatrium zugesetzt ist als zur Verlängerung der Entfärbungszeit nötig ist. Setzt man nur 0,1 ccm Chlornatriumlösung zu, so verläuft die Entfärbung in den ersten 150 Sekunden genau so wie bei der Parallelplatte ohne Chlornatriumzusatz, nach Ablauf dieser 150 Sekunden tritt ziemlich plötzlich der Chlorsilberbeschlag auf und nun bleibt die Platte in der Entfärbung hinter der Parallelplatte zurück. Setzt man 0,25 ccm Chlornatriumlösung zu, so bleibt die Entfärbung der Platte von Anfang an beträchtlich hinter der Entfärbung der Parallelplatte zurück, der Beschlag tritt erst nach 225 Sekunden auf, nachdem die Parallelplatte schon entfärbt ist. Dies Verhalten beweist, daß es nicht der Chlorsilberbeschlag ist, welcher die Platte vor Entfärbung schützt, sondern die Ausschaltung der Wirkung der Silberionen durch das Halogen. Bei geringem Chlorgehalt bildet sich der Beschlag schneller, weil die Lösung des Silbers infolge des Überschusses von Silberionen eine schnellere ist.

Ganz analog ist das Verhalten der Platten C und D. Bei Platte C tritt der Beschlag bei einem Chlornatriumgehalt von 0,1 ccm nach etwa 150 Sekunden auf, bei einem Chlornatriumzusatz von 0,25 ccm nach etwa 210 Sekunden; bis zum Eintreten

des Beschlags werden die Platten in gleicher Geschwindigkeit entfärbt wie die Parallelplatten ohne Chlornatrium. Bei einer Zugabe von 0,4 ccm Kochsalzlösung entfärbt sich die Platte von Anfang an viel langsamer als die Parallelplatte; der Beschlag erscheint nach etwa 240 Sekunden, nachdem die Parallelplatte schon entfärbt ist. Der Beschlag tritt also wieder um so eher auf, je geringer der Chlorgehalt ist. — Wird die Chlornatriummenge bedeutend erhöht (auf 2 ccm), so ist der Verlauf des Prozesses wesentlich anders; es tritt keine plötzliche Beschlagbildung auf, sondern die Platte überzieht sich von Beginn des Prozesses an ganz allmählich mit einer langsam dichter werdenden Chlorsilberschicht, bis das Silber ganz in Chlorsilber umgewandelt ist.

Bei Platte D ließ sich folgender Verlauf feststellen: Bei einem Zusatz von 0,1 bis 0,2 ccm Kochsalzlösung trübt sich die Flüssigkeit sofort stark durch Chlorsilberabscheidung, bei einem Zusatz von 0,6 ccm Chlornatriumlösung ist diese Abscheidung schon bedeutend geringer; bei 1 ccm Chlornatriumlösung bleibt die Lösung ganz klar. Ein Beschlag tritt auf der Platte bei 0,6 ccm Zusatz schon nach einigen Sekunden auf, ohne aber die Platte vor weiterer Entfärbung zu schützen. Dieselbe ist nach 600 Sekunden farblos. Bei 0,8 bis 1,0 ccm Zusatz wird die Beschlagbildung langsamer und geringer. Bei 1 ccm Zusatz ist die Platte noch nach 1 Stunde in der Durchsicht rotbraun gefärbt, in der Aufsicht mit einem weißen Chlorsilberbeschlag bedeckt. — Bei Zusatz von 1 ccm Chlornatriumlösung tritt eine ganz schwach gelbe Färbung der Flüssigkeit auf, die auf die Lösung von Gelatine zurückzuführen ist.<sup>39)</sup>

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß nicht der dispersoid-chemische Charakter des Silbers für die Schutzwirkung des Silbers in halogenhaltiger Persulfatlösung maßgebend ist, sondern die Konzentration des Silbers; denn wir haben es in den Plattenserien A, B, C und D mit Silber der gleichen Beschaffenheit zu tun, welches nur in verschiedener Menge in der Gelatine verteilt ist. Die Erscheinungen sind völlig analog denjenigen, welche bei Scheinerskalen zu beobachten sind. Auch eine schützende Wirkung des Chlorsilberbeschlags ist nicht die Ursache der Erscheinung, denn dieser tritt um so schneller und intensiver auf, je geringer der Chlornatriumzusatz ist und schützt die Platte keineswegs vor weiterer Entfärbung, sondern verzögert dieselbe nur in geringem Maße. Ist die auf die Silberkonzentration der Platte abgestimmte Menge Kochsalz in der Lösung vorhanden, so tritt der Beschlag

überhaupt erst auf, wenn die Parallelplatte in der reinen Abschwächerlösung schon entfärbt ist.

Im Anschluß an das Vorgesagte wollen wir noch darauf hinweisen, daß Lüppto-Cramer<sup>40)</sup> den Einfluß eines Halogensalz-zusatzes auf die Reaktion zwischen Silber und einer sauren Wasserstoffsuperoxydlösung genau in derselben Weise erklärt, wie wir den Einfluß des Halogensalzes bei der Persulfatabschwächung. Er schreibt: „Die Auflösung des kolloiden Silbers in saurer Wasserstoffsuperoxydlösung wird also durch Zufügung von Silberionen enorm beschleunigt. Daraus wird man schließen dürfen, daß auch bei der Behandlung der Negative mit der sauren Wasserstoffsuperoxydlösung eine Lösung des Silbers durch Silberionen beschleunigt, also durch Verhinderung einer Konzentrationssteigerung der Silberionen durch zugefügte Halogenionen diese spurenweise Lösung des Silbers verhindert wird.“ In einer Fußnote an gleicher Stelle ließ er es dahingestellt, ob diese Wirkung als eine katalytische bezeichnet werden kann, und gab damals zu, daß auch die Auflösung des Silbers in Persulfat durch Silberionen stark beschleunigt wird. In einem weiteren Aufsatz<sup>41)</sup> führt Lüppto-Cramer seine Auffassung über die Wasserstoffsuperoxydreaktion weiter aus und stützt sie durch einen Versuch.

II. Bei den Versuchen mit Plattenschichten gleicher Silberbeschaffenheit bei verschiedener Schichtdicke folgten wir den von Schuller<sup>42)</sup> angegebenen Versuchsbedingungen. Eine Bromsilberplatte der Größe  $9 \times 12$  cm wurde so belichtet, daß nach dem Entwickeln und Fixieren die Platte mit einer dichten Silberschicht ( $D_r$  größer als 3,0) bedeckt war. (Rodinal, neutrales Fixierbad.) Nach gründlichem Auswaschen, zuletzt in destilliertem Wasser, wurde die Gelatinesilberemulsion in nassem Zustande abgeschabt, bei  $35^\circ \text{C}$  geschmolzen und mit destilliertem Wasser ( $35^\circ \text{C}$ ) auf 10 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 5 ccm auf eine  $9 \times 12$  cm Platte gegossen, welche genau ausnivelliert war. Durch geringe Neigung der Platte bildete die Gelatineemulsion eine keilförmige Schicht und trocknete entsprechend ein.

Schuller fand bei der Abschwächung einer so hergestellten Platte mit Persulfat in destilliertem Wasser, „daß die dickeren Teile der Schicht schneller abgeschwächt wurden, daß die Skala immer flauer wurde und daß die zarten Stellen erst merklich angegriffen werden, wenn die dunklen Partien schon ziemlich durchsichtig geworden sind“. Nach Schullers Angaben hat auch Luther diese

Tabelle 9.

Plattennummer	Abgeschwächt in Persulfat			
	%	Zeit in Minut.		Zusätze bzw. Lösungsmittel
103. Nicht abgeschw. Abgeschwächt	2	2 1/2	Stark sauer reag. Handelsprodukt	Destilliertes Wasser
104. Nicht abgeschw. Abgeschwächt				Charlottenb. Leitungswasser (stark chlorhaltig)
105. Nicht abgeschw. Abgeschwächt			Frisches, ganz schwach sauer reagierendes Handelsprodukt	Destilliertes Wasser
106. Nicht abgeschw. Abgeschwächt				Dest. Wasser u. 10 ccm einer 1% Silbernitratlösung auf 100 ccm Abschwächerlösung

Angaben quantitativ bestätigt. Scheffer<sup>43)</sup> hatte früher eine ähnliche Beobachtung bei mikroskopischer Untersuchung der Korngrößen an in verschiedener Konzentration auf Objektträger gebrachten Gelatine-Silberemulsionen gemacht. Bei seiner Wiederholung der Schefferschen und der Schullerschen Versuche konnte Lüppo-Cramer<sup>44)</sup> diese Resultate nicht bestätigen, sondern fand stets, daß „die dünnsten Stellen am raschesten von Persulfat angegriffen“ wurden. Es führt die bisher nicht geklärte Verschiedenheit der Ergebnisse auf eine bisher nicht erkannte Imponderabilie des verwandten Persulfats zurück.

Die nach Schullers Angabe von uns hergestellten Platten mit keilförmiger Schicht wurden in Streifen geschnitten. Die Versuchsplatten 103 und 104 (Tabelle 9) entstammen der gleichen Platte, die Plattenstreifen 105 und 106 einer anderen. Der Streifen 103 wurde in destilliertem Wasser abgeschwächt (Versuchsbedingungen siehe in Tabelle 9) und ergab, wie die Prozentzahlen der Tabelle 10 erkennen lassen, daß die geringste gemessene Schwärzung von 0,54 nur ganz minimal abgeschwächt war, daß die folgende Schwärzung von 0,75 verhältnismäßig weniger abgeschwächt war als die folgende Schwärzung 1,18, während diese und die folgenden Schwärzungen das Bild einer superproportionalen Abschwächung geben. Dies Resultat steht scheinbar in Widerspruch mit den Ergebnissen, die wir bei der Behandlung von Scheinerskalen mit Persulfatlösungen in destilliertem Wasser erhalten hatten. Dieser Widerspruch verschwindet aber, wenn wir die Prozentzahlen in der Weise umrechnen, daß wir die geringste Schwärzung von

Tabelle 9.

## Schwärmungsmessungen vor und nach der Abschwächung

0,54	0,75	1,18	—	—	—	2,21	—	3,22	—
0,51	0,54	0,69	—	—	—	1,38	—	2,32	2,86
0,57	0,78	1,33	—	—	—	2,23	—	3,22	—
0,56	0,77	1,26	1,48	1,73	1,91	1,82	2,18	2,66	3,22
0,73	0,87	1,17	1,73	2,26	2,86	—	—	—	—
0,58	0,70	0,97	1,50	1,89	2,26	—	—	—	—
0,73	0,89	1,21	1,77	2,29	2,86	—	—	—	—
0,48	0,58	0,82	1,30	1,60	1,89	—	—	—	—

0,54 als dem Plattenschleier entsprechend ansehen und demgemäß die folgenden Prozentwerte, wie sonst stets üblich, aus der Differenz der Gesamtschwärzung abzüglich Schleierwert berechnen. Wir erhalten auf diesem Wege die in Tabelle 11 zusammengestellten Prozentzahlen. Die Abschwächung der Platte 103 verläuft nun in Übereinstimmung mit unseren früheren Ergebnissen; das stärkere Sinken der Prozentzahlen erklärt sich aus den veränderten Diffusionsverhältnissen, da die Gelatineschicht mit steigenden Schwärzungswerten in gleichem Maße dicker wird.<sup>45)</sup> Also lehrt diese Platte, daß tatsächlich die geringen Schwärzungen relativ sehr wenig angegriffen werden, und daß in bezug auf dies Verhalten dem Persulfat gegenüber zwischen geringsten Schwärzungen und Schleier kein Unterschied zu machen ist. Da also hier Verschiedenheiten in der Beschaffenheit des Silbers ausgeschlossen sind, ist der Schutz der geringen Schwärzungen nur zu erklären durch das Fehlen einer genügenden Anzahl von Silberionen. Wir hatten ja auch bei den Versuchen über den Zusatz von Silbernitrat bei der Abschwächung von Scheinerplatten mit sauer reagierendem Persulfat des Handels in der Hauptsache nur eine starke Einwirkung auf den Schleierwert konstatieren können. Unsere Ergebnisse stehen also unter sich ganz im Einklang.

Der Plattenstreifen 104 ist unter sonst gleichen Bedingungen in dem sehr stark chlorhaltigen Charlottenburger Leitungswasser abgeschwächt worden. Die abgeschwächte Platte zeigte ungefähr in ihrer Mitte deutlich den bei dieser Abschwächung charakteristischen „Knick“. Derselbe ist auch in Tabelle 9 durch Messungen



belegt (von 1,91 auf 1,82). Die Prozentzahlen dieser Platte in Tabelle 10 und 11 zeigen, daß dieselbe bis zu relativ hohen Schwärzungen nur sehr wenig angegriffen worden ist und das einwandfreie Bild einer „persulfatartigen“ Abschwächung gibt.

Zur Abschwächung der Platten 103 und 104 diente ein ziemlich stark sauer reagierendes Handelsprodukt, wie wir es zu allen unseren früheren Versuchen verwendeten, bei denen nicht ausdrücklich andere Angaben gemacht sind. Die Parallelplatten 105 und

Tabelle 10.

Platten-nummer	Abgeschwächt in Persulfat				Es wurden gelöst in Prozenten der ursprünglichen Schwärzung (siehe Tabelle 9)					
	%	Zeit in Min.		Zusätze bzw. Lösungsmittel						
103	2	2 1/2	Stark sauer reag. Handelsprodukt	Dest. Wasser	6	28	40	37	28	—
104				Charlottenb. Leitungswass.	2	1	5	18	17	—
105			Frisches ganz schw. sauer reag. Handelsprodukt	Dest. Wasser	20	20	17	13	16	21
106				Dest. Wasser u. Silbernitrat	34	35	32	26	30	34

Tabelle 11.

Platten-nummer	Abgeschwächt in Persulfat				Es wurden gelöst in Prozenten der ursprünglichen Schwärzung (siehe Tabelle 9)					
	%	Zeit in Min.		Zusätze bzw. Lösungsmittel	Schleier					
103	2	2 1/2	Stark sauer reag. Handelsprodukt	Dest. Wasser	6	86	72	48	32	—
104				Charlottenb. Leitungswass.	2	0	8	24	21	—

106 sollten zur Prüfung dienen, ob auch bei zweifellos gleicher Silberbeschaffenheit der Einfluß eines Silbernitratzusatzes bei Verwendung eines nur sehr schwach sauer reagierenden Persulfats so bedeutend ist wie bei Scheinerplatten. Die Platte 105 ohne Silbernitratzusatz ist nur wenig abgeschwächt worden; und zwar in ihrer ganzen Ausdehnung ziemlich gleichmäßig, da sich naturgemäß durch die sehr verlangsamte Einwirkung die beschleunigenden Silberionen auch in den stark gedeckten Teilen nur in geringer Menge bildeten. Der Wert für die geringste gemessene Schwärzung (0,73) ist natürlich nicht vergleichbar mit dem kleinsten Werte der Platten 103 und 104 (0,54 bzw. 0,57), sondern erst mit dem nächst höheren Wert dieser Platten. Platte 106 mit Silbernitratzusatz zeigt

tatsächlich eine sehr beträchtlich erhöhte Abschwächung in allen Schwärzungen und die gefundenen Werte entsprechen denen der Scheinerplatte 85 (Tabelle 2), welche unter genau gleichen Bedingungen abgeschwächt ist.

#### **Zusammenfassung.**

Die Einwirkung des Ammoniumpersulfats auf Negativschichten ist kein einheitlicher Vorgang. Denn das Persulfat ist bei Anwesenheit von Silberionen ein erheblich stärkeres Oxydationsmittel als für sich allein. Bei Anwesenheit von Silberionen ist nicht mehr das Persulfat, sondern intermediär gebildetes Silbersuperoxyd das eigentliche wirksame Agens. Daraus folgt, daß sich der Abschwächungsvorgang mit Persulfat in destilliertem Wasser aus zwei verschiedenen Prozessen zusammensetzt, einem primären Prozeß, welcher sehr langsam verläuft, und einem sekundären Prozeß, welcher auf der katalytischen Wirkung der im primären Prozeß gebildeten Silberionen beruht und bedeutend schneller verläuft. Zur Einleitung des sekundären Prozesses ist eine gewisse, allerdings sehr geringe Menge von Silberionen notwendig, eine Steigerung dieser Menge ist für den Verlauf des Prozesses ohne Einfluß. Die Reaktionsgeschwindigkeit des primären Prozesses steigt sehr erheblich mit dem Säuregehalt der Persulfatlösung, die des sekundären Prozesses in geringerem Maße. (Beweis für den Unterschied der Oxydationswirkung von Persulfat bei Abwesenheit und bei Gegenwart von Silber die eingangs angeführten Literaturstellen; für das Ausreichen äußerst geringer Silbermengen unsere Versuche über Silbernitratzusatz; für die Abhängigkeit vom Säuregehalt der Einfluß des Silbernitratzusatzes bei fast neutralen und bei stark sauren Lösungen.)

Aus diesen Tatsachen folgt: in destilliertem Wasser werden der Schleier und die allergeringsten Schwärzungen im ersten Stadium der Einwirkung nur sehr wenig angegriffen, so lange die notwendige Menge von Silberionen noch nicht vorhanden ist. Infolgedessen unterscheidet sich der Persulfatabschwächer auch in destilliertem Wasser von denjenigen Abschwächern, welche auf einer einphasigen Reaktion beruhen. Diese stehen in ihrer Wirkung zwischen einem Oberflächenabschwächer und einem proportionalen Abschwächer mit um so größerer Annäherung an den letzteren, je langsamer die Abschwächung verläuft. Der Persulfatabschwächer hat infolge seiner zweiphasigen Wirkung eine Tendenz zur super-

proportionalen Abschwächung, und zwar um so mehr, je schwächer sauer die Lösung reagiert. Diese Tendenz tritt viel deutlicher in Erscheinung, wenn man den Schleier nicht aus der Reihe der Schwärzungen herausnimmt und in Abzug bringt, sondern ihn als geringste Plattenschwärzung betrachtet. (Versuche mit der keilförmig gegossenen Platte.)

Diese Tendenz wird ferner unterstützt durch eine dispersoidchemische Erscheinung im Sinne Lüppto-Cramers, indem durch Adsorptionsverbindungen aus dem Fixierbade die dünnen Schwärzungen etwas stärker geschützt werden als die dichten (Beweis: unsere Versuche über die Einwirkung des Fixierbades vor der Abschwächung). Daß aber diese dispersoidchemische Erscheinung nur von verhältnismäßig geringer Wirkung ist, beweisen unsere Versuche an Platten, deren Silber von zweifellos homogener Beschaffenheit war.

Während bei der Persulfatabschwächung in destilliertem Wasser die Silberionen im Schleier und in den wenig gedeckten Feldern sich nur langsam und in geringer Menge entwickeln können, treten sie bei Anwendung von chlorhaltigem Wasser in den dünneren Teilen der Scheinerskala bis zu einer gewissen Grenze überhaupt nicht auf; in diesem Teile der Skala kann also nur der primäre Abschwächungsprozeß durch Persulfat an sich zur Wirkung kommen, während in den stärker gedeckten Feldern der primäre Prozeß sehr schnell in den sekundären übergeht. Die Grenze beider Skalenteile bezeichnet der charakteristische „Knick“. Der Skalenteil unterhalb des Knicks wird auch bei langer Einwirkung nur wenig abgeschwächt, und auch der Schleier beziehungsweise die geringste Dichtigkeit wird weniger angegriffen als in destilliertem Wasser, wie wir dies an früherer Stelle<sup>46)</sup> ausführlich dargelegt haben. Die Lage des Knicks hängt in erster Linie von der Größe des Chlorgehalts ab, dann aber auch in hohem Maße von der mehr oder weniger stark sauren Reaktion der Abschwächerlösung. Da nämlich der primäre Prozeß in ganz schwach sauren Lösungen äußerst langsam verläuft, liegt der Knick bei solchen Abschwächerlösungen höher als bei stärker sauren Bädern. Daher kommt es, daß bei fast ganz neutralem Abschwächerbad in chlorhaltigem Wasser oft fast gar keine Einwirkung auf der ganzen Skala zu bemerken ist.

Eine Schutzwirkung durch eine teilweise Umwandlung der schwach gedeckten Felder in Halogensilber ist nicht vorhanden

(Beweis: die Versuche über aufeinanderfolgende Abschwächungen der gleichen Platte in chlorhaltigem und in chlorfreiem Bade). Dispersoidchemische Erscheinungen spielen bei der Schutzwirkung keine Rolle (Beweis: die Versuche mit Silber gleicher Beschaffenheit in verschiedenen Konzentrationen bei gleicher Schichtdicke und in gleicher Konzentration bei verschiedener Schichtdicke, welche die Schutzwirkung eines Halogenzusatzes in beiden Fällen und den charakteristischen Knick auf der keilförmig gegossenen Platte ergaben).

Die „katalytische Theorie“ erklärt also das Verhalten von Persulfat sowohl in destilliertem Wasser als bei Anwesenheit von Halogenen. Es ist also nicht richtig, wie Lüpke-Cramer sagt, daß die katalytische Theorie nur einen „Spezialfall herausgreift, nämlich den Fall, daß man unchemischerweise ein Lösungsmittel für Silber in halogenhaltigem Wasser auflöst“, <sup>47)</sup> sondern sie gibt die Möglichkeit, alle Erscheinungen der Persulfatabschwächung zwanglos zu erklären.

### Anmerkungen.

- 1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9**, 73. 1910.
- 2) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9**, 389. 1911.
- 3) Photogr. Korrespondenz **48**, 495. 1911.
- 4) Photogr. Rundschau **26**, 239. 1912.
- 5) Journ. chem. Soc. **59**, 771. 1891. Siehe ferner: Proc. Royal Soc. of Edinburgh **23**, 163. 1901 und Transact. of the Edinburgh Photogr. Soc. 1902, 121.
- 6) Chem. News **90**, 237.
- 7) Berichte d. d. chem. Gesellsch. **38**, 747. 1905.
- 8) Berichte d. d. chem. Gesellsch. **38**, 1829. 1905.
- 9) Berichte d. d. chem. Gesellsch. **38**, 3963, 3966. 1905; **39**, 3715. 1906.
- 10) Photogr. Archiv **38**, 161. 1897.
- 11) Atelier des Photographen **7**, 108. 1900.
- 12) Wissenschaftliche Arbeiten, Halle 1902, 59.
- 13) British Journ. 1911, Nr. 2674; Referat Photogr. Mitteil. **48**, 269, 330. 1911.
- 14) Zeitschr. f. wiss. Phot. **6**, 133. 1908; Photogr. Rundschau **21**, 216. 1907.
- 15) Photogr. Rundschau **24**, 166. 1910.
- 16) Photogr. Rundschau **24**, 163. 1910.
- 17) Photogr. Korrespondenz **48**, 496. 1911.
- 18) Photogr. Rundschau und Mitteilungen **49**, 238. 1912.
- 19) Brief vom 5. August 1912.
- 20) So z. B. Marshall und auch Kempf an vorgenannten Stellen.
- 21) Photogr. Rundschau **21**, 19. 1907; **22**, 80 u. 81. 1908.
- 22) Revue des travaux, Sept. 1912, S. 13.
- 23) Zeitschr. f. Reprod.-Technik **13**, 132, 148. 1911.
- 24) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9**, 399. 1911.
- 25) Photogr. Korrespondenz **44**, 232. 1907; **47**, 489 u. f. 1910. Photogr. Wochenblatt **36**, 441 u. f. 1910.

- 26) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9**. 397. 1911.
- 27) Zeitschr. f. Reprod.-Technik **13**. 151. 1911.
- 28) Photogr. Korrespondenz **48**. 498. 1911.
- 29) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9**. 399. 1911.
- 30) Lüppo-Cramer, Photogr. Korrespondenz **47**. 492. 1910.
- 31) Zeitschr. f. Reprod.-Technik **14**. 53. 1912.
- 32) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9**. 391 u. f. 1911.
- 33) Photogr. Korrespondenz **48**. 498. 1911.
- 34) Photogr. Korrespondenz **48**. 499. 1911.
- 35) Photogr. Rundschau **22**. 82. 1908.
- 36) Photogr. Korrespondenz **48**. 495. 1911.
- 37) Photogr. Rundschau **24**. 162. 1910 und **26**. 239. 1912.
- 38) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie 1908, S. 48; Carey Lea und Lüppo-Cramer, Kolloides Silber und die Photohaloide 1908, S. 130 u. f.
- 39) Vergleiche hierzu Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. **48**. 608. 1911.
- 40) Photogr. Korrespondenz **48**. 471. 1911.
- 41) Photogr. Korrespondenz **48**. 608. 1911.
- 42) Photogr. Rundschau **26**. 239. 1912.
- 43) Photogr. Rundschau **22**. 82. 1908.
- 44) Photogr. Korrespondenz **47**. 495. 1910 und private briefliche Mitteilung vom 3. und 5. August 1912.

45) Daß die „topographische Verteilung des Silbers“ in der Schicht den Gang der Abschwächung stark zu beeinflussen vermag, hat neuerdings W. Jacob (Photogr. Rundschau **26**. 267 1912.) an mehreren Beispielen nachweisen können. Dies ist ja auch nach der katalytischen Theorie leicht erklärlich, denn abgesehen von den veränderten Diffusionsverhältnissen wird auch die Konzentration der gebildeten Silberionen mit der Verteilung des Silbers in der Schicht Hand in Hand gehen.

- 46) Zeitschr. f. Reprod. Technik **13**. 102. 1911.

47) Die Berechtigung zur Annahme, daß Chemiker gewöhnliches Wasser bei Versuchen über die Persulfatabschwächung, welche für die photographische Praxis ausgeführt wurden, verwendeten, erscheint uns nicht so fernliegend, wie Lüppo-Cramer. Wir haben uns zwar die Originalarbeit von Lumière und Seyewetz über die Persulfatabschwächung nicht verschaffen können; daß diese Forscher den Gebrauch gewöhnlichen Wassers nicht scheuen, beweist ihre Arbeit über den Chinonabschwächer (also ebenfalls „entscheidende Versuche über eine Silberreaktion mit einem Oxydationsmittel“), in der es über den Gebrauch des Natriumbisulfitunterbrechungsbades heißt: *Ce réactif dissout en même temps le chlorure d'argent qui a pu se former par l'action des chlorures que renferme l'eau ordinaire sur le sulfate d'argent qui imprègne la couche.* Eder hat allerdings, wie er Lüppo-Cramer mitgeteilt hat, destilliertes Wasser verwandt und hat damit Resultate erzielt, welche mit unseren in stark chlorhaltigem Charlottenburger Leitungswasser erzielten fast vollständig übereinstimmen. Daß Scheffer bei seinen Arbeiten destilliertes Wasser verwandt hat, haben wir niemals in Zweifel gezogen.

Charlottenburg, Photochem. Laboratorium d. Kgl. Technischen Hochschule, im März 1913.

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

---

XII. Band.

1913.

Heft 10.

---

## Durch teilweise versilberte Platten erzeugte Interferenzstreifen und Absorptionsspektren im nahen Ultrarot.

Von

A. H. Pfund.

(Aus dem Englischen übersetzt von R. Heinze.)

(Mit 7 Figuren.)

---

Der große Wert von Lichtfiltern, die nur einzelne Spektralgebiete durchlassen, ist gegenwärtig zu sehr anerkannt, um weitere Erläuterungen zu erfordern. Ein Blick in Kayzers Handbuch der Spektroskopie (Bd. IV) gibt uns einigermaßen einen Begriff von der enormen Arbeit, die über die Absorptionsspektren organischer und unorganischer Verbindungen geleistet worden ist. Während sich der Hauptteil der Arbeit auf das sichtbare Gebiet und das Ultraviolett erstreckt, ist ebenfalls viel im Ultrarot oberhalb  $1\ \mu$  geleistet worden. Eine Nachforschung in der Literatur nach Absorptionsspektren in demjenigen Gebiet des ultraroten Spektrums, das gerade jenseits des sichtbaren Rot liegt, hat die Tatsache offenbart, daß diesem Gebiete nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt worden ist. In Anbetracht der großen Anzahl von Arbeiten, die über Phosphoreszenz und Photographie mittels rotempfindlicher Platten ausgeführt worden sind, hielt ich es für wertvoll, eine Untersuchung über das optische Verhalten einiger ausgewählter Substanzen im Intervall von ungefähr  $0,55\ \mu$  bis  $1,3\ \mu$  zu veröffentlichen.

Die untersuchten Substanzen fallen unter 3 Überschriften:

1. Farbgläser (Rubin-, Kobalt- und Chromglas).
2. Wässrige Lösungen von Anilinfarbstoffen, die sich als Farbfilter im Rot und nahen Ultrarot eignen.
3. Wässrige Lösungen von Neodym- und Erbiumsalzen, deren scharfe Absorptionsbanden bequem zur Orientierung dienen.

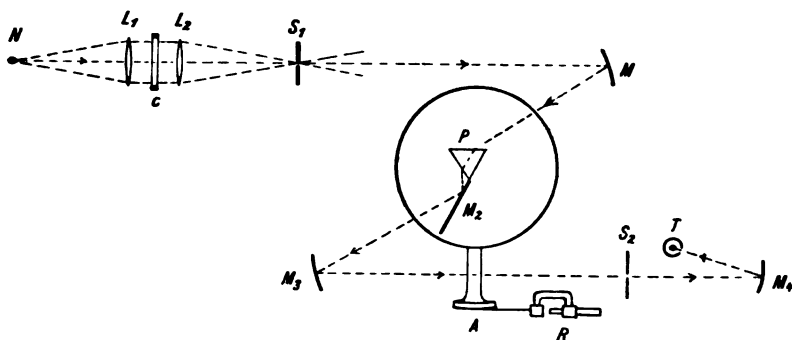
Bei Gelegenheit der Eichung des in dieser Arbeit verwendeten Spektroskops wurde eine Anwendung von Interferenzstreifen gemacht, die durch teilweise versilberte Platten erzeugt werden. Die große Intensität und Schärfe der auf diese Weise hervorgerufenen Streifen ermöglicht nicht nur eine sehr genaue Eichung des Spektroskopes, sondern auch eine Bestimmung der Dispersion einer Flüssigkeit, die zwischen die Interferometerplatten gebracht wird.

### Apparatur.

Das von einer Nernstlampe  $N$  kommende Licht wird erst mittels der Linse  $L_1$  parallel gemacht, passiert dann die Absorptionszelle  $C$  und wird mittels der Linse  $L_2$  auf den Spalt  $S_1$  eingestellt. Das Spiegelspektrometer  $M_1 PM_2 M_3$  projiziert das Spektrum der Lichtquelle in die Ebene des Spaltes  $S_2$ , der seinerseits ein monochromatisches Lichtbündel nach dem Spiegel  $M_4$  durchläßt. Letzterer endlich stellt das monochromatische Spaltbild auf die geschwärzten Lötstellen der Thermosäule  $T$  ein. Die Linsen und Prismen in diesem Systeme sind aus Glas, während die Spiegel mit Nickel überzogen sind, um ein Mattwerden zu vermeiden. Das Verfahren, eine Glasfläche mit einer im höchsten Maße reflektierenden Nickelschicht zu überziehen, ist sehr einfach: Mittels kathodischer Zerstäubung wird erst ein undurchsichtiger Nickelüberzug niedergeschlagen, worauf ein Draht an den Nickelbelag angelötet und ein zweiter Belag elektrolytisch aus einer Lösung von Nickelammoniumsulfat niedergeschlagen wird. Es ist nur notwendig, vor der Abscheidung eines zu dicken Belages zu warnen, da letzterer die Neigung hat, sich abzuschälen. Schließlich wird mit ein wenig Polierrot auf weichem Ziegenleder poliert. Wie man erwarten kann, bleiben derartige Spiegel fast unbegrenzt lange glänzend. Die Thermosäule besteht aus zwei Thermoelementen, die in einer hochgradig evakuierten Kapsel angebracht sind; das Vakuum wird mittels eines Holzkohlenevakuators erzeugt und unterhalten. Sowohl die Thermosäule, als auch der Evakuator zeigen eine neue Anordnung, die schon an anderer Stelle beschrieben worden ist.<sup>1)</sup> Die Absorptionszelle, die für die Untersuchung der Anilinfarbstoffe verwendet wurde, bestand in einem 2 mm weiten Messingring, dessen Enden mit 1 mm starken Glasplatten verschlossen waren. Wenn im folgenden von Absorptionsspektren von Lösungen die Rede ist, so hat man darunter die wässrigen Lösungen zu verstehen. Seit-

dem man in der Photographie das Augenmerk darauf gerichtet hat, den Gesamtbetrag der durchgelassenen Strahlen zu ermitteln, ist noch kein Versuch gemacht worden, die absorbierenden Eigenschaften eines gelösten Stoffes an sich zu ermitteln, obgleich die Lichtdurchgangskurve für die nur mit Wasser gefüllte Zelle gegeben ist, so daß diese Berechnung eventuell ausgeführt werden kann. Der Ausdruck „Prozentualer Lichtdurchgang“ wird definiert als Verhältnis der Intensität monochromatischer Strahlen, wenn sie durch die Absorptionzelle gehen, zu der Intensität, wenn die Zelle entfernt ist.

Der Spektrometertisch, der das Wadsworthsche Prisma und Spiegelsystem  $PM_2$  trägt, konnte um ungefähr  $3^\circ$  gedreht werden



Figur 1a.

mit Hilfe der Mikrometerschraube  $R$ , die mit einem Stahlband in Verbindung stand, dessen anderes Ende an dem Arme  $A$  befestigt war. Dieser Arm war ungefähr 35 cm lang, so daß eine durch die Mikrometerschraube verursachte Verschiebung um 0,01 mm eine Drehung um 6,0 Bogensekunden veranlaßte.<sup>2)</sup> Die Spiegel  $M_1$  und  $M_2$  hatten einen Krümmungsradius von 80 cm.

### Durch teilweise versilberte Platten erzeugte Interferenzstreifen.

Bei dem Versuch einer genauen Eichung des Spektrometers wurde gefunden, daß die Zahl geeigneter Absorptions- und Emissionslinien von bekannter Wellenlänge für diesen Zweck zu klein ist. Somit wurde ein kanneliertes Spektrum angewandt. Rubens,<sup>3)</sup> der diese Methode bei Dispersionsmessungen mit großem Erfolge anwandte, erzeugte ein kanneliertes Spektrum mit Hilfe zweier unversilberter Platten,

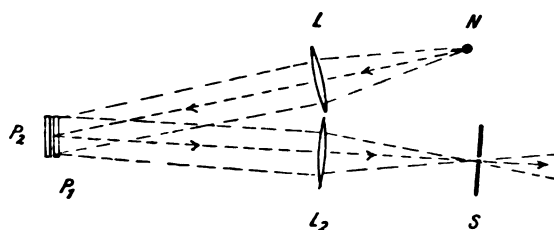


die durch eine dünne Luftschicht voneinander getrennt waren. Da solche Interferenzstreifen nicht so scharf oder intensiv sind, wie für diesen Zweck erwünscht ist, so wurde ein Versuch gemacht, die Interferenzstreifen nutzbar zu verwenden, die durch Licht hervorgerufen werden, das durch teilweise versilberte Platten hindurchgeht. Bei Anwendung dieser Platten, die früher als Fabry- und Perotinterferometer gedient hatten, wurde beobachtet, daß die Breite eines hellen Streifens beträchtlich geringer war als ein Fünftel des Abstandes zwischen zwei angrenzenden Streifen. Zunächst wurde ein Versuch gemacht, diese sehr scharfen Maxima radiometrisch aufzunehmen, und es wurde gefunden, daß die Ablenkungen insgesamt zu klein waren (d. h. 25 mm maximale Ablenkung, wenn der Spalt  $S_1$  und  $S_2$  0,15 mm breit war). Während durch Airys Formel gezeigt worden ist, daß die Intensität der Interferometermaxima von der Dicke der Versilberung unabhängig sein soll, wurde gefunden, daß dies in der Praxis nicht der Fall ist, da der Silberbelag viel Licht absorbiert. Doch sind die erhaltenen Resultate gar nicht entmutigend; denn man muß bedenken, daß die Lage dieses Laboratoriums inmitten einer großen Stadt die Anwendung eines vergleichsweise unempfindlichen d'Arsonvalgalvanometers nötig macht. Da an günstig gelegeneren Örtlichkeiten Thomsongalvanometer, die eine mehr als zwanzigfache Empfindlichkeit haben, verwendet werden können, so wird es leicht sein, größere Ablenkungen zu erhalten.

Bevor ich auf die schließlich angewandte Methode eingehe, mag es vielleicht mit am Wege liegen, festzustellen, daß es durch Auffüllen des Raumes zwischen den zwei Interferometerplatten mit irgendeiner Flüssigkeit möglich ist, die Dispersion dieser Flüssigkeit ziemlich genau zu bestimmen (d. h. die Brechungsindizes können bis wenigstens zur 3. Dezimalstelle ermittelt werden). Während sich Silberüberzüge am Rande abschälen, wenn sie in Berührung mit Wasser oder Alkohol gebracht werden, habe ich festgestellt, daß kathodisch erzeugte Goldüberzüge nicht auf diese Weise in Mitleidenschaft gezogen werden und somit mit Erfolg verwendet werden können.

Der Interferenzapparat, der in dieser Arbeit verwendet wurde, ist in Fig. 1b veranschaulicht. Mit Ausnahme des Interferometersystems ist die Anordnung leicht ersichtlich. Das Interferometersystem ist nach den zuerst von Hamy<sup>4)</sup> angewandten Prinzipien konstruiert, der eine teilweise versilberte Fläche  $P_1$  und eine schwer

versilberte Fläche  $P_2$  verwandte; die versilberten Flächen waren einander zugekehrt. Die Platten waren in einem Halter eines Fabry und Perotschen Interferometers angebracht, tatsächlich ist die Anordnung fast identisch mit der von Fabry und Perot angegebenen. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die unvermeidlichen Staubpartikelchen zwischen den versilberten Flächen die Stelle des gewöhnlichen Etalons einnehmen. Die Einstellung auf vollkommene Parallelität wurde auf folgende Weise ausgeführt. Ein Stück weißes Kartonpapier wurde vor den Spiegel  $M_4$  gestellt; für den Fall, daß die Platten nicht parallel waren, erschien das Bild der reflektierenden Flächen  $P_1 P_2$  in monochromatischem Licht



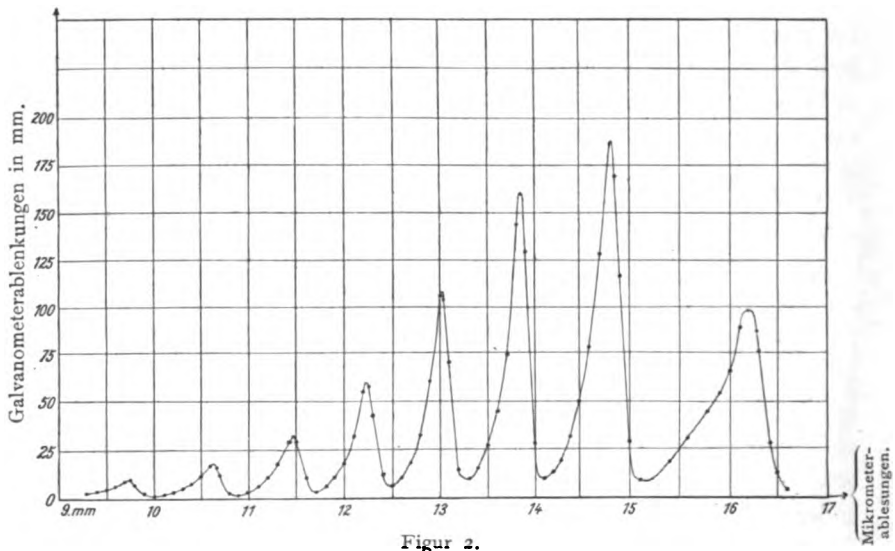
Figur 1 b.

auf diesem Kartenblatt und wurde von geraden Interferenzstreifen gekreuzt. Parallelität wurde in einwandfreier Weise durch Veränderung des Druckes der drei Federn hergestellt, die die Platten  $P_1 P_2$  anpreßten, bis ein einziger Streifen die ganze belichtete Zone auf dem Kartenblatte füllte. Diese Einrichtung war von solcher Stabilität, daß Beobachtungen nach mehr als 1 Stunde wiederholt werden konnten, ohne eine merkliche Veränderung in dem Abstand der Platten zu zeigen. Fernerhin mag noch hinzugefügt werden, daß der Staubetalon glücklicherweise gerade von der richtigen Dicke für die vorliegenden Versuche ist.

Bei der Herstellung der teilweise versilberten Fläche wurde zuerst eine chemische Methode angewandt. Sie wurde jedoch später durch kathodische Zerstäubung ersetzt. Während für dieselbe prozentuale Absorption chemisch niedergeschlagene Metallüberzüge wesentlich besser reflektierten, so wurden doch nichtsdestoweniger kathodisch erzeugte Metallüberzüge verwandt wegen ihrer wundervollen Glätte und auch wegen der Bequemlichkeit, mit der ihre Dicke kontrolliert werden konnte. Die halb durchlässigen Metallüberzüge, die bei diesen Versuchen wirklich verwendet worden

sind, werden durch die folgenden Zahlen charakterisiert:<sup>5)</sup> Die prozentuale Reflexion  $R$  zwischen Luftsilber beträgt  $28\%$ ; das prozentual durchgelassene Licht  $T$  durch den Belag allein (nach Berücksichtigung von Korrekturen für Absorption und Reflexion durch die Interferometerplatte) beträgt  $36\%$ . Somit beläuft sich die prozentuale Reflexion  $A$  innerhalb des Metallbelages auf  $36\%$ .

Eine Reihe von Messungen, die mit dem obigen Silberbelag erhalten wurden, ist in Fig. 2 dargestellt, wo die Abszissen die



Figur 2.

Ablesungen auf dem Mikrometer  $R$  (vgl. Fig. 1 a) und die Ordinaten die Galvanometerablenkungen bedeuten. Der Mangel vollkommener Schwärze der Interferenzminima muß weitaus der Energie zugeschrieben werden, die von der unversilberten Seite der planparallelen Platte  $P_1$  reflektiert wird. Um die sehr geringe Verschiebung der Lage der Maxima zu vermeiden, die vom Steigen und Fallen der Energiekurve herrührt, wurden Kurven der Maxima und Minima gezeichnet und aus diesen eine „mittlere“ Kurve konstruiert.<sup>6)</sup> Von mir ausgeführte Kontrollversuche haben gezeigt, daß diese mittlere Kurve eine richtige Darstellung der Energieverteilung zeigt, wenn nur die Platte  $P_1$  eingeschaltet ist. Nimmt man das Verhältnis der Ordinaten zu den entsprechenden Abszissen der Kurve in Fig. 2 und die „mittlere“ oder Energiekurve, so erhält man eine neue Kurve, und aus dieser wird die wirkliche Lage der Maxima be-

stimmt. Es wurde die Paschen-Rungesche Korrektur für endliche Spaltweite angewandt und gefunden, daß die Lage des Maximums fest blieb, während die Asymmetrie der Streifen und die Schärfe ihrer Maxima allmählich anwuchs. Daher wurde diese Korrektur bei der Schlußberechnung nicht angewandt.

Die Berechnung der Wellenlängenmaxima im Ultrarot erfordert die Kenntnis der Lage der Maxima in dem Spektralgebiet, innerhalb dessen das Spektrometer geeicht worden ist. Im Hinblick auf die Tatsache, daß sich das Gebiet genauer Eichung von  $0,4 \mu$  bis  $1,0 \mu$  erstreckt, wurden die Lagen der Maxima, die innerhalb dieses Gebietes liegen, radiometrisch bestimmt. Dieser Punkt ist von Wichtigkeit, da okulare und radiometrische Bestimmungen der Lage desselben Maximums nicht zu identischen Resultaten zu führen brauchen.

Im Verlauf der Arbeit zeigte es sich bald, daß es notwendig sein würde, die Phasenwechsel, die durch die teilweise versilberten Platten  $P_1$  herbeigeführt werden, mit in Rechnung zu ziehen. Diese Phasenwechselkorrektur ist tatsächlich in folgender Weise ausgeführt worden:

Ist

$2e$  = der Luftweg eines Lichtstrahles zwischen  $P_1$  und  $P_2$ ,

$\lambda_1$  = die Wellenlänge, bei der das Interferenzmaximum von der Ordnung  $m$  liegt,

$\lambda_2$  = die Wellenlänge, bei der das Interferenzmaximum von der Ordnung  $(m + n)$  liegt,

$n$  = die Zahl der Maxima zwischen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ ,

$\varphi$  = ein echter Bruch als Maß für den Phasenwechsel,

so ist

$$2e + \varphi \cdot \lambda_1 = m \cdot \lambda_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

und

$$2e + \varphi \lambda_2 = (m + n) \lambda_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Hieraus folgt:

$$(m - \varphi) \lambda_1 = (m + n - \varphi) \lambda_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

oder:

$$m(\lambda_1 - \lambda_2) - \varphi(\lambda_1 - \lambda_2) = n \lambda_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

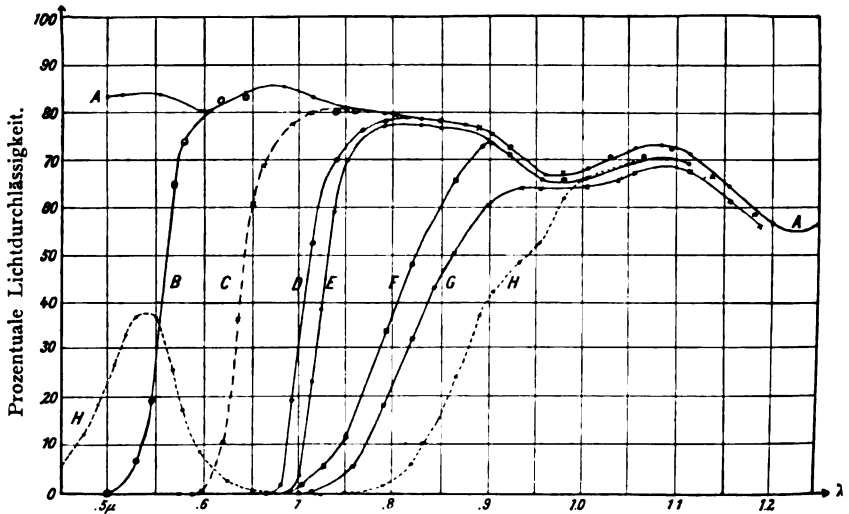
woraus folgt:

$$(m - \varphi) = n \frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Der Faktor  $m$  kann leicht bestimmt werden, wenn man vorläufig  $\varphi = 0$  setzt und geeignete Werte in Gleichung 5 substituiert.

Bei der Ausführung der Berechnung für  $\varphi$  nach der angegebenen Methode ist stillschweigend angenommen worden, daß  $\varphi$  nicht von  $\lambda$  abhängt, eine Voraussetzung, die innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Messung für gerechtfertigt gefunden worden ist.

Die numerischen Ergebnisse, die sich auf Fig. 3 beziehen, sind in der folgenden Tabelle dargestellt:



Figur 3.

A-Glaszelle  $\times$  Wasser. B- $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . C-Azo-Rubin. D-Cyanin. E-Methyl-Grün.  
F-Janus-Grün. G-Janus-Grün. H-Naphthol.

Mikrometer	$\lambda$	$m$
9,70 mm	0,692 $\mu$	11
10,65 „	0,762 „	10
11,47 „	0,848 „	9
12,22 „	0,955 „	8
13,02 „	(1,093) „, berechnet	7
13,82 „	(1,278) „ „	6
14,82 „	(1,538) „ „	5
16,20 „	(1,932) „ „	4

Wendet man nacheinander die Werte an:  $\lambda_2 = 0,848 \mu$ ,  $0,762 \mu$  und  $0,692 \mu$ , so ist es möglich, drei Bestimmungen des Wertes  $(m - \varphi)$  für  $\lambda_1 = 0,955 \mu$  auszuführen. Die Ergebnisse sind wie folgt:

$$\begin{array}{r} 7,931 \\ 7,896 \\ 7,901 \\ \hline \end{array}$$

Mittel: 7,909

somit

$$\varphi = + 0,091.$$

Die Wellenlängen, die größer als  $\lambda = 0,955 \mu$  waren, wurden aus der Gleichung (3) berechnet, die für  $\lambda_2$  ergibt:

$$\lambda_2 = \frac{(m - \varphi)}{(m + n - \varphi)} \cdot \lambda_1.$$

Um die Bestimmungen weiterer Wellenlängen zu ermöglichen, war es nur nötig, den Abstand der Interferometerplatten ein wenig zu verändern und die Lage der Interferenzmaxima aufs neue aufzuzeichnen.

Am Schlusse der obigen Berechnung wurde leider gefunden, daß die Lage von nur einer Linie von bekannter Wellenlänge eingetragen worden war, zwecks Kontrolle der Genauigkeit der Eichungskurve oberhalb  $0,955 \mu$ . Die Wellenlängen, die von Lewis<sup>7)</sup> für eine der Natriumdoppellinien erhalten worden sind, betragen  $1,1381 \mu$  und  $1,1403 \mu$ . Der Wert, den ich aus der Dispersionskurve ( $\lambda = 1,141 \mu$ ) erhalten habe, stimmt so gut, wie nur zu erwarten war, mit dem Mittel der Lewisschen Bestimmung überein ( $\lambda = 1,139 \mu$ ).

Bevor wir diesen Gegenstand verlassen, mag es mir gestattet sein, noch einmal mit Nachdruck zu betonen, daß die große Intensität dieser Interferenzstreifen zusammen mit der Schärfe ihrer Maxima sie in besonders guter Weise für die Eichung von Spektrometern im Ultrarot geeignet machen. Es ist sicher zu erwarten, daß die durch teilweise versilberte Platten erzeugten Interferenzstreifen noch vielerlei weitere Anwendungen bei Messungen im Ultrarot finden werden.

### Absorptionsspektren.

Die Aufgabe der Arbeit über Absorptionsspektren bestand zunächst darin, Lichtfilter zu konstruieren, die für kürzere Wellenlängen undurchlässig, dagegen sehr durchlässig für längere sein würden, die im Rot und im nahen Ultrarot liegen, wobei der Übergang von Undurchlässigkeit zu Durchlässigkeit innerhalb eines ver-

gleichsweise kleinen Wellenlängenintervalles stattfinden mußte. Während sich die Anilinfarbstoffe am besten für diesen Zweck eigneten, wurde doch bald festgestellt, daß kein Farbstoff an sich allen Anforderungen entsprechen konnte. Ausnahmslos waren Farbstoffe, die im Rot durchlässig waren, auch im Ultraviolett oder Blau oder sogar im Grün durchlässig. Da die Vermischung zweier gelöster Farbstoffe gewöhnlich einen Niederschlag hervorruft, wurde schließlich beschlossen, in der Praxis eine Doppelzelle zu benutzen, zu deren Konstruktion nur 3 Glasplatten verwendet waren. Die eine Seite der Zelle soll den Farbstoff in Lösung enthalten, während die andere Seite dazu dient, mit einer Lösung von  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  gefüllt zu werden, so daß auf diese Weise die kürzeren Wellenlängen ausgeschaltet werden. Bei der Konstruktion derartiger Zellen ist es wesentlich, die Benutzung von Glasplatten zu vermeiden, die von der Seite gesehen, grünlich erscheinen; denn solche Platten absorbieren rote und ultrarote Strahlen ganz merklich. Da einige der untersuchten Farbstoffe unter der Einwirkung des Lichtes ausbleichen, ist es erforderlich, die Absorptionszelle so anzubringen, daß die Seite, die die Bichromatlösung enthält, der Lichtquelle am nächsten ist.

Kurve A. Destilliertes Wasser; Schichtdicke 2,0 mm. Diese Kurve ist gezeichnet, um im gegebenen Falle eine Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit der gelösten Substanzen an sich zu ermöglichen. Da Platten von „weißem“ oder „Kristallglas“ von genügender Größe nicht erhältlich waren, so war es notwendig, Glas zu benutzen, das ziemlich grünlich war. Somit war die Durchlässigkeit der Zelle nicht so hoch, wie sie andernfalls sein würde. Dieser Umstand fällt jedoch bei der Bestimmung der Durchlässigkeit von Anilinfarbstoffen nicht ins Gewicht.

Kurve B. 20 g  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; 80 ccm Wasser; Schichtdicke 2,0 mm. Diese Lösung ist undurchlässig für alle Wellenlängen, die kürzer sind als  $\lambda = 0,5 \mu$ . Da die Lichtdurchlässigkeit bei oder nahe bei  $\lambda = 0,6 \mu$  praktisch vollständig wird, so ist diese Substanz in Verbindung mit Anilinfarbstoffen für den Gebrauch wohl geeignet.

Kurve C. 0,15 g Azorubin; 15 ccm Wasser; Schichtdicke 2,0 mm. Die Rotdurchlässigkeit dieses Farbstoffes beginnt bei ungefähr  $0,59 \mu$  und wird annähernd vollständig bei  $0,75 \mu$ . Obgleich keine Lichtdurchlässigkeit für Blau oder Violett mit dem Auge be-

merkt werden konnte, so würde es doch ratsam sein, ebenfalls die Bichromatlösung zu benutzen, um irgendwelches mögliche ultraviolette Licht zu eliminieren. Dieser Farbstoff ist in hervorragender Weise als Lichtfilter geeignet.

Kurve D. 1,0 g Cyanin; 150 ccm Wasser; Schichtdicke 2,0 mm. Dieser Farbstoff, der bei ungefähr  $0,67 \mu$  beginnt, Licht durchzulassen, wird merklich durchlässig in dem kurzen Intervall von ungefähr  $0,1 \mu$  und erfüllt somit die an ein gutes Lichtfilter gestellten Anforderungen. Die Durchlässigkeit für Blau und Violett wird durch die Anwendung einer 2 mm dicken Schicht einer 20%igen Natriumbichromatlösung völlig verhindert, wenn man die Doppelzelle verwendet. — Da Tropaeolin ( $C_{12}H_9N_2O_6SNa$ ) alle Strahlen von der Wellenlänge kürzer als  $0,5 \mu$  an absorbiert, so kann man ein ausgezeichnetes Filter für rote Strahlen herstellen, indem man wässrige Lösungen von Cyanin und Tropaeolin vermischt. Es tritt keine Zersetzung ein, daher bleibt ein derartiges Filter auf unbegrenzte Zeit gut.

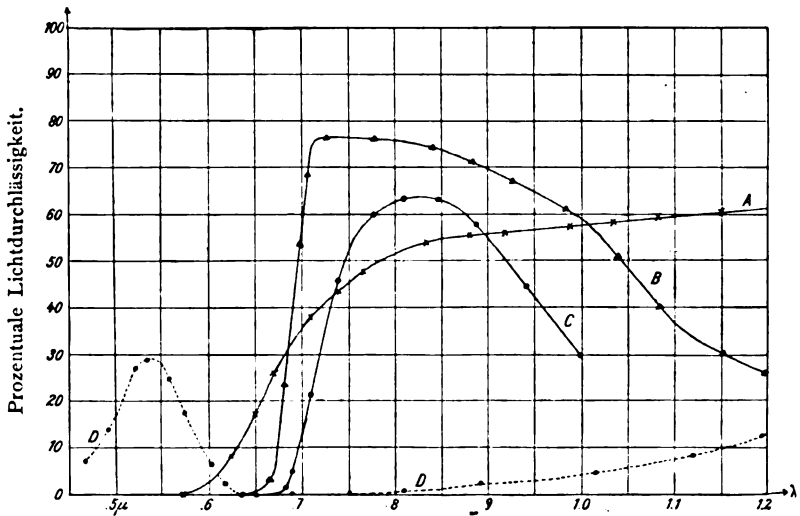
Kurve E. 0,15 g Methylgrün; 45 ccm Wasser; Schichtdicke 2,0 mm. Die Lichtdurchlässigkeit beginnt bei ungefähr  $0,68 \mu$ , steigt dann sehr schnell an und wird praktisch vollständig bei  $0,8 \mu$ . Die Durchlässigkeit dieses Farbstoffes für Blau und Violett wird, wie vorher, mittels einer Bichromatlösung in der Doppelzelle verhindert. Auch dieser Farbstoff liefert ein ausgezeichnetes Lichtfilter.

Kurve F und G. 0,10 g Janusgrün; 150 bzw. 100 ccm Wasser; Schichtdicke 2,0 mm. Die Lichtdurchlässigkeit dieses Farbstoffes in 2 Lösungen von verschiedener Konzentration beginnt bei ungefähr  $0,68 \mu$  bzw.  $0,70 \mu$  und erreicht ihr Maximum bei  $0,90 \mu$  bzw.  $0,95 \mu$ . Der Übergang von Undurchlässigkeit zu Durchlässigkeit ist nicht so schroff wie beim Cyanin, Methylgrün und Azorubin. — Die schwache Durchlässigkeit dieses Farbstoffes (Janusgrün) kann durch die Anwendung einer Mischung von Cyanin- und Tropaeolinlösung in einem der Räume der Doppelzelle aufgehoben werden. — Die Kurven für 2 verschiedene Konzentrationen sind wiedergegeben, um zu zeigen, wie ausgesprochen das Undurchlässigkeitsgebiet verschoben werden kann.

Kurve H. 0,1 g Naphtholgrün; 100 ccm Wasser; Schichtdicke 2,0 mm. Dieser Farbstoff hat zwei Durchlässigkeitsgebiete, das eine hat sein Maximum bei ungefähr  $0,54 \mu$ , das andere beginnt bei



0,76  $\mu$  und wird vollständig bei 1,0  $\mu$ . Die Durchlässigkeit von 0,65  $\mu$  bis 0,75  $\mu$  ist praktisch gleich Null. Wie beim Janusgrün kann die Durchlässigkeit für Grün durch die Anwendung von Cyanin- und Bichromatlösungen eliminiert werden. Unter anderem zeigt diese Kurve, ein wie großer Fehler unterlaufen kann, wenn der Versuch gemacht würde, die Intensität des durchgelassenen grünen Lichtes radiometrisch zu messen. Dem Auge erscheint es, als ob nur grünes Licht allein durchgelassen worden wäre, während



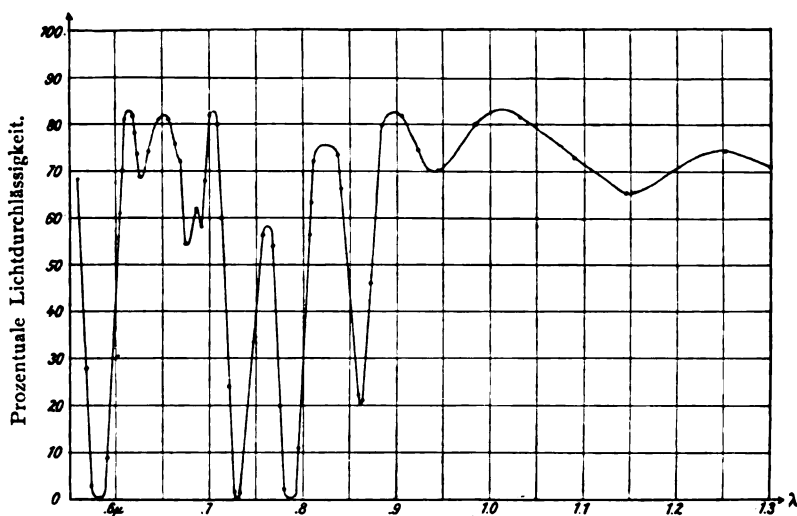
Figur 4.

A-Rubinglas. B-Kobaltglas. C-Wood's Lichtfilter. D-Chromglas.

in Wirklichkeit ein erheblicher Betrag von Ultrarot ebenfalls hindurchgelassen worden ist. Ein Radiometer pflegt auf die gesamte Energie zu reagieren, die auf seine geschwärzte Oberfläche fällt, somit würden, wenigstens in dem vorliegenden Falle, die eingetragenen Messungen keineswegs eine genaue Intensität des durchgelassenen grünen Lichtes anzeigen. Es ist indessen anzunehmen, daß Lichtfilter, die nur ein Gebiet der Lichtdurchlässigkeit besitzen, in Verbindung mit einem Radiometer verwendet werden können.

Wiewohl die Lichtdurchlässigkeitskurven von Farbgläsern bereits vor Ausführung dieser Arbeit<sup>9)</sup> untersucht worden sind, so sind sie doch hier zum Vergleich mit den Anilinfarbstoffen wiederholt worden.

Kurve A. Eine Rubinglasplatte, die nur oberflächlich, nicht durch ihre Masse hindurch gefärbt ist, Dicke 2,1 mm. Von der Seite gesehen erscheint das Glas grünlich. Merkliche Lichtdurchlässigkeit beginnt bei ungefähr  $0,57 \mu$ , von wo an ein allmähliches Ansteigen stattfindet; niemals wird jedoch ein sehr hoher Wert erreicht. Wiewohl diese Glassorte oft als Filter für rote Strahlen angewendet wird, kann sie doch nicht empfohlen werden, da jetzt bessere Filter, wie z. B. Cyanin, zu Gebote stehen.



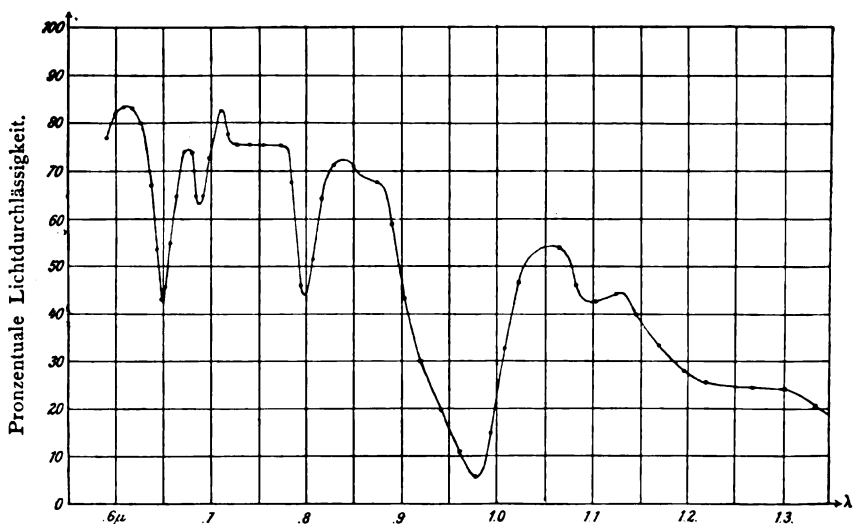
Figur 5.  
Neodymnitrat.

Kurve B. Eine Kobaltglasplatte, die einheitlich durch ihre ganze Masse hindurchgefärbt ist; Dicke 2,2 mm. Dieses Glas ist, wiewohl dies nicht aus der Figur hervorgeht, sehr durchlässig für blaue und violette Strahlen und hat überdies kleinere Durchlässigkeitsgebiete im Grün und Orange. Im Rot beginnt die Lichtdurchlässigkeit bei ungefähr  $0,63 \mu$  und steigt unvermittelt an zu einem Maximum nahe  $0,72 \mu$ . Mit steigender Wellenlänge wird die Undurchlässigkeit allmählich größer.

Kurve C. Zwei Kobaltglasscheiben (Gesamtdicke 4,5 mm). Die eine Scheibe ist mit Gelatine überzogen, die mit Methylorange gefärbt ist. Diese Kurve bezieht sich auf das von Wood bei seinen Ultrarotphotographien<sup>10)</sup> angewendete Filter. Wiewohl dieses Filter

gut seinen Zweck erfüllt hat, so steht es doch dem Cyanin- oder Methylgrünfilter weit nach. Es ist wohl wahr, daß Woods Filter keine Flüssigkeiten enthält und somit spektral unveränderlich ist, aber andererseits ist kein Grund vorhanden, warum ein in gleicher Weise haltbares Filter nicht aus einer einzigen Platte von „weißem“ Glas hergestellt werden sollte, das mit einer Gelatineschicht bedeckt ist, die mit einer konzentrierten Lösung von Cyanin und Tropaeolin gefärbt worden ist.

Kurve D. Grünes Chromglas; Dicke 1,2 mm. Die Lichtdurchlässigkeit in dem Gebiete des grünen Maximums bei  $0,54 \mu$



Figur 6.  
Erbiumchlorid.

ist nur sehr gering. Das Violett und das tiefe Rot sind praktisch ausgelöscht, wiewohl die Durchlässigkeit oberhalb  $0,75 \mu$  sehr allmählich anwächst. Dieses Glas kann weder als Filter für grünes Licht, noch als Mittel zur Auslöschung des Ultrarot empfohlen werden.

Neodymnitrat  $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]$  in Wasser. Dichte der Lösung 1,75, Schichtdicke 2,0 mm. Das Glas, das bei der Konstruktion dieser Zelle verwendet worden war, zeigte den grünlichen Farbton nicht. Diese Substanz wurde wegen ihrer scharfen Absorptionsbanden

untersucht, die in ausgezeichneter Weise zur Orientierung im ultraroten Spektrum dienen.<sup>11)</sup> Im Hinblick auf die Tatsache, daß die ausgezeichneten Photographien von Uhler<sup>12)</sup> und Anderson<sup>13)</sup> jetzt zu Gebote stehen, wurde die Untersuchung nicht durch das ganze sichtbare Spektrum ausgeführt. Es wurde festgestellt, daß die Hauptabsorptionsbanden größerer Wellenlänge ungefähr bei  $0,580 \mu$ ,  $0,730 \mu$ ,  $0,785 \mu$  und  $0,863 \mu$  liegen. Es ist mit Sicherheit zu erwarten, daß die Breite der Banden abnehmen wird, wenn man eine kleinere Schichtdicke oder eine geringere Konzentration der Lösung wählt.

Erbiumchlorid in Wasser. Dichte der Lösung 1,49; Schichtdicke 6,0 mm. Das Absorptionsspektrum dieses Salzes im Gebiete größerer Wellenlängen zeigt Absorptionsbanden, die entschieden weniger scharf sind als die von Neodym. Der Hauptgrund für die Ermittlung dieser Kurve ist, daß die Bande größter Wellenlänge,  $\lambda = 0,980 \mu$ , ziemlich schmal wird, wenn die Dicke der absorbierenden Schicht auf 2,0 mm reduziert wird und somit ebenfalls für die grobe Bestimmung von Wellenlängen benutzt werden kann. Die Hauptbanden liegen ungefähr bei  $0,649 \mu$ ,  $0,687 \mu$ ,  $0,797 \mu$  und  $0,980 \mu$ .

### Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit mögen kurz im folgenden zusammengefaßt werden:

1. Interferenzstreifen, die durch teilweise versilberte Platten erzeugt werden, sind für Dispersionsmessungen im Ultrarot angewandt worden. Auf diese Weise erzeugte Streifen sind durch große Schärfe und Intensität charakterisiert.

2. Die Absorptionsspektren mehrerer Anilinfarbstoffe sind aufgenommen worden in dem Wellenlängenintervall von  $0,55 \mu$  bis  $1,2 \mu$ . Ausgezeichnete Farbfilter für Photographie im Rot und nahen Ultrarot sind aufgefunden worden.

3. Farbgläser sind in ähnlicher Weise untersucht worden. Ihre Minderwertigkeit als Farbfilter ist gezeigt worden.

4. Die Wellenlängen der schmalen Absorptionsbanden von

Neodymnitrat und Erbiumchlorid sind bestimmt worden. Diese Banden sind zur Orientierung für Untersuchungen im nahen ultraroten Spektrum geeignet.

### Anmerkungen.

- 1) A. H. Pfund, Phys. Zeitschr. **13**, 870. 1912.
- 2) Dieses Spektrometermodell ist nach Prof. C. E. Mendenhall konstruiert.
- 3) Rubens, Ann. d. Phys. **45**, 238. 1892.
- 4) Hamy, Compt. rend. **125**, 1092—1094. 1891.
- 5) Diese Messungen beziehen sich auf  $\lambda = 1,0 \mu$ .
- 6) Rubens, loc. cit.
- 7) Levis, Ap. Inl. **3**, 91. 1905.
- 8) Coblentz, Carnegie-Inst. Publication Nr. 97. 1908.
- 9) Uhler und Wood, Atlas of Absorption spectra. Carnegie-Inst. Publication Nr. 71. 1907.
- 10) Wood, Physical Optics, 2. Aufl., S. 625.
- 11) Da ich diese Kurve für Neodymnitrat radiometrisch festgestellt habe, so schlug ich Jones und Guy vor, die hier über die Absorptionsspektren von Lösungen arbeiteten, daß sie ihre Untersuchungen auch auf das Ultrarot ausdehnen möchten, was von ihnen auch ausführlich in vorliegender Zeitschrift dargelegt worden ist. (Phys. Zeitschr. **22**, 649. 1912.)
- 12) Wood und Uhler, l. c.
- 13) Jones und Anderson, Carnegie-Inst. Publication Nr. 110. 1909.

13

Johns Hopkins University.  
Oktober 1912.

(Eingegangen am 25. Oktober 1912.)

## **Beobachtungen der Hauptserien und anderer Serien von Linien im Spektrum des Wasserstoffes.**

Von

A. Fowler F.R.S.

(Übersetzt von Ludwig Karl Glaser, mit Genehmigung des Autors und der  
Royal Astronomical Society nach Sonderabdruck aus Monthly Notices of R.A.S.,  
vol. LXXIII, No. 2, p. 62—71, Dec. 1912.)

Mit zwei Figuren und zwei Tafeln.

---

### **Einleitung.**

Es ist eine interessante Tatsache, daß unsere Kenntnis des Wasserstoffspektrums weitgehend von Beobachtungen der Himmelskörper abhängt. Die ultravioletten Glieder der Balmerreihe wurden zuerst von Sir William Huggins in den weißen Sternen photographiert und später vollständiger in der Chromosphäre während totaler Sonnenfinsternisse von F. W. Dyson u. a. 1896 wurde eine weitere Linienserie von E. P. Pickering in dem Spektrum des Sternes  $\zeta$  Puppis entdeckt und dem Wasserstoff zugeschrieben, zufolge der zahlenmäßigen Beziehung zu den gewöhnlich bei Laboratoriumsversuchen beobachteten Serien. Die beiden Serien sind, wie Rydberg zeigte, miteinander in derselben Weise in Beziehung zu bringen, wie die scharfen und verwaschenen Serien in den Spektren anderer Elemente. Aus der Analogie mit anderen Spektren berechnete Rydberg ferner die Lage der Linien der Hauptserien und gab deren Wellenlösungen zu  $\lambda\lambda$  4687,88, 2734,55 usw. an. Nur von der ersten dieser Linien konnte man erwarten, daß sie sich in irgendeinem Himmelskörper beobachten ließ, da die anderen außerhalb der Grenze der Durchlässigkeit unserer Atmosphäre lagen. Eine sehr auffallende Linie nahe  $\lambda\lambda$  4688 ist tatsächlich in Sternen vom fünften Typus (mit hellen Linien) und in einigen gasförmigen Nebeln beobachtet worden und diese wurde ebenso dem Wasserstoff in Übereinstimmung mit Rydbergs Berechnung zugeschrieben.

Die  $\zeta$  Puppislinien erscheinen in einigen anderen Sternen, die im allgemeinen zu den heißesten der Himmelskörper gezählt werden,

aber sie sind bisher nicht in dem Spektrum des irdischen Wasserstoffes aufgeführt worden, sogar nicht unter den meistversprechenden Versuchsbedingungen mit starken Entladungen. Bei der Berechnung der relativen Sterntemperaturen hatte Sir Norman Lockyer diese Linien von dem Standpunkt aus betrachtet, daß „sie soweit unser Wissen reicht, den letzten Urzustand in der Chemie darstellen“ und der Form des Wasserstoffes, der sie erzeugt, den Namen „Protowasserstoff“ gegeben<sup>1)</sup>. Das modifizierte Gas ist manchmal auch „kosmischer Wasserstoff“ genannt worden.

In einem Bericht über die spektroskopischen Ergebnisse, die ich in Indien während der Sonnenfinsternis vom 22. Januar 1898<sup>2)</sup> erhielt, wurde darauf hingewiesen, daß dort eine Linie in der Chromosphäre (high-level chromospheric line) von der Wellenlänge  $\lambda\lambda$  4686<sup>3)</sup> auftrat, die möglicherweise mit der ersten Hauptserienlinie von Wasserstoff identisch war, und daß eine Linie unbekannten Ursprunges von ungefähr derselben Wellenlänge auf einer Photographie des Spektrums einer Heliumröhre sich zeigte, die im Solar Physics Observatory in South Kensington aufgenommen war. Weitere Einzelheiten, betreffend diese Photographie, wurden von Lockyer und Baxandall in einer späteren Veröffentlichung<sup>4)</sup> gegeben, wo die Wellenlänge der irdischen Linie mit  $\lambda\lambda$  4685,97 und die der Linie der Chromosphäre mit  $\lambda\lambda$  4685,90 angegeben wurde. Sie sagen: „Die beiden berechneten Wellenlängen stimmen so nahe überein, daß es sehr wahrscheinlich ist, daß die Linie auf einen in beiden Fällen gemeinsamen Anspruch zurückzuführen ist. Die bei der Sonnenfinsternis beobachtete Linie ist überdies von derselben Natur, wie die an gleicher Stelle beobachteten Heliumlinien. Daraus würde ersichtlich sein, daß die Linie einem Gase zuzuschreiben ist, das in irgendeiner Weise mit Helium verwandt ist. Die Linie erscheint nur auf einer Photographie des Heliumspektrums, und es ist unmöglich zu sagen, ob die Linie der betreffenden Heliumprobe zuzuschreiben ist oder irgendeiner besonderen Entladungsbedingung, die mit dem Auftreten der fremden Linie verbunden ist.“ Abgesehen von dem oben Angeführten ist mir kein erfolgreicher Versuch bekannt, der selbst nur die hellste der hypothetischen Wasserstofflinien in Laboratoriumsversuchen darstellte.

Die vorliegende Untersuchung gibt nicht nur einen Bericht über die Hauptserie des Wasserstoffes, sondern auch über drei Glieder der scharfen ( $\zeta$  Puppis) Serie und über drei Glieder einer ultraviolettten Linienserie, die vorher nicht vermutet wurde.

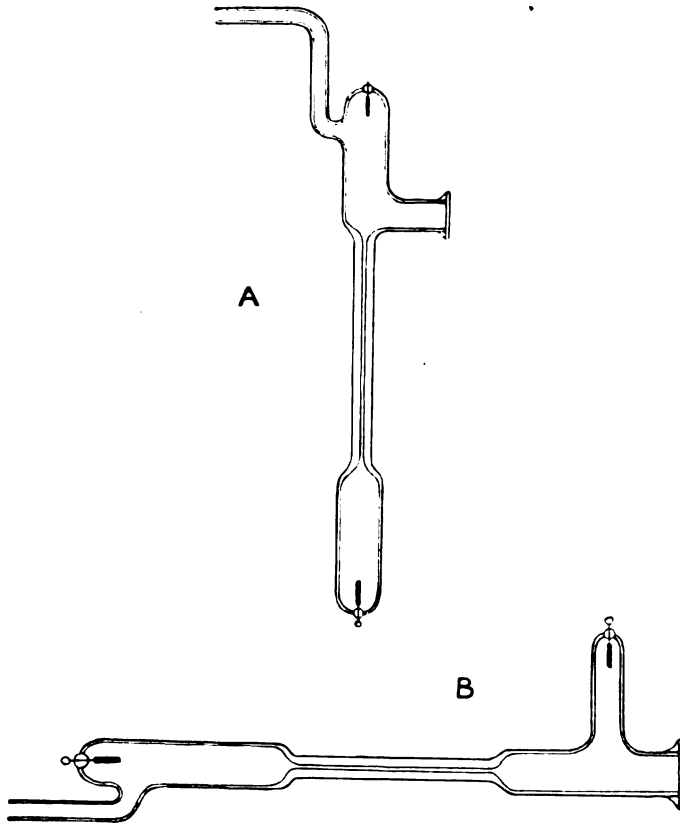
**Beobachtungsmethode.**

Eine sorgfältige Umschau wurde nach der Linie  $\lambda$  4686 bei gelegentlichen Versuchen über das Heliumspektrum gehalten, die sich über einige Jahre erstreckten, indes wurde erst kürzlich eine schwache Linie dieser Lage in einer Spektralröhre gefunden, die mit aus Cleveit hergestelltem Helium gefüllt war und deren Hauptverunreinigung Wasserstoff war. Es wurde später gefunden, daß es möglich war, die Linie sehr hell zu erhalten, wenn man eine stark kondensierte Entladung eines 25 cm (10" engl.) Funkeninduktors durch eine solche Mischung von Wasserstoff und Helium in einer gewöhnlichen Plückeröhre schickte. Die durch Erhitzen von Cleveit im Vakuum erhaltenen Gase ließ man in eine leer gepumpte Röhre treten, nachdem sie der Wirkung von mittels flüssiger Luft abgekühlter Holzkohle unterworfen gewesen waren. Dieser Vorgang ließ das Helium mit einer beträchtlichen Menge von Wasserstoff zurück, neben Spuren von Kohlenstoffverbindungen und Quecksilber. Die Ergebnisse zahlreicher Versuche können hier kurz, wie folgt, zusammengefaßt werden. Wenn der Gasdruck ziemlich niedrig war (schätzungsweise weniger als 0,5 mm), wurde die Linie  $\lambda$  4686 aus den Elektrodenräumen nahe den Enden der Kapillare gefunden und dehnte sich seitlich des direkten Entladungsweges nicht weit aus. Die Intensität war in dem Anodenraum etwas größer, als im Kathodenraum. Unter diesen Bedingungen eines niedrigen Gasdruckes zeigte die Spektralröhre bei kondensierter Entladung sehr wenig vom Heliumspektrum und nur schwach oder gar nicht die Linie  $\lambda$  4686, während Linien von Silicium und Sauerstoff infolge der Glaszersetzung auftraten. Bei höheren Drucken von ungefähr einem Millimeter erschien die Linie nicht mehr in den Elektrodenräumen, sondern nur in der Kapillare und bei genügender Länge der Luftstrecke konnte sie leicht zur hellsten Linie des ganzen Spektrums gemacht werden. Die Intensität der Linie wuchs tatsächlich mit der Länge der Luftstrecke, bis die Entladung nicht mehr durchging. Die Intensität der gewöhnlichen Wasserstofflinien verminderte sich entsprechend.

Die Identität der Linie  $\lambda$  4686 mit der ersten Hauptserienlinie von Wasserstoff wurde festgestellt durch die photographische Aufnahme der anderen Glieder der von Rydberg vorausgesagten Serie. Für diesen Zweck wurden die Vakuumröhren mit Quarzfenstern versehen. Die eine Art der Spektralröhren hatte das Fenster nahe



der Verbindungsstelle von Elektrodenraum und Kapillare für die Beobachtungen bei niedrigem Druck (Fig. 1 A), die andere Art war so angeordnet, daß sie eine gerade Durchsicht auf die Kapillare ermöglichte (Fig. 1 B). Zwei weitere Glieder wurden leicht photographiert und in den Röhren, die unter niedrigem Gasdruck standen,



Figur 1.

waren sie leicht von den Heliumlinien zu unterscheiden, auch von den meisten anderen Linien nach ihrer Lage. Die Linien waren dann ganz scharf ausgebildet, hingegen waren sie sehr breit und verwaschen, wenn sie in der Kapillare bei höheren Drucken erhalten wurden. Es wurde außerdem sofort beobachtet, daß eine andere, sehr auffallende Linie auf den Photographien sich nahe  $\lambda$  3203 befand, die genau mit den Linien der Hauptserie sich veränderte, und

später wurden ebenso zwei weiter miteinander in Beziehung stehende Linien gefunden.

Die Lage dieser Linien kann, wie sich später zeigen wird, annähernd aus der Hauptserie und der scharfen Linienserie berechnet werden, und da sie zu derselben Grenze die die vorhergehenden konvergieren, können sie als Glieder einer zweiten Hauptserie von Wasserstoff betrachtet werden.

Bei den Arbeiten mit niedrigen Drucken wurde eine ziemlich schwache, indes ganz scharfe Linie visuell mit einem Wellenlängenspektroskop beobachtet und zu ungefähr  $\lambda$  5411 gefunden, nahezu die Lage, wie sie von Rydberg dem ersten zu beobachtenden Gliede der scharfen Linienserie zugeschrieben wurde. Darüber bestand nunmehr kein Zweifel, als ähnliche Linie ungefähr bei  $\lambda\lambda$  4541 und 4200, entsprechend dem zweiten und dritten Gliede der Serie, photographiert wurden. Alle drei wurden in derselben Art und Weise als Linien der Hauptserien angeordnet. Die scharfe Linienserie indes war nur sehr schwach entwickelt und weitere Glieder konnten mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden. Bei den Versuchen bei höheren Drucken wurden sie in der Kapillare nicht beobachtet.

Auf vielen Photographien kommen die neu beobachteten Linien zusammen mit den Linien von Kohlenstoff, Sauerstoff, Quecksilber, Silicium und Aluminium<sup>5)</sup> vor, aber es besteht keine Schwierigkeit, sie nach ihrem besonderen Verhalten zu identifizieren. Die systematischen Verbreiterungen (die sich bis zum Verschwinden infolge von Verwaschenheit in dem Falle der Linie kleinerer Wellenlänge steigern) stellen eine augenfällige Erscheinung bei den höheren Drucken dar. Versuche, die Linien der Verunreinigungen durch Eintauchen der Entladungsröhren in flüssige Luft oder anderweitig zu vermeiden, waren nur teilweise erfolgreich.

Bislang ist es nicht möglich gewesen, die in Frage stehenden Linien von Wasserstoff allein unter anscheinend gleichen Bedingungen zu erhalten, obwohl nicht die geringste Schwierigkeit besteht, sie bei der Gegenwart von Helium hervorzurufen. Es ist ferner bemerkenswert, daß eine sehr kleine Menge Wasserstoffs genügt, um  $\lambda$  4686 hell zu zeigen. Dies war der Fall bei einer Heliumröhre des Handels, wo die gewöhnlichen Wasserstofflinien nur während des Durchganges der starken Entladung gefunden werden konnten. Man kann indes nur mit Vorbehalt glauben, daß

die Gegenwart von Helium eine unumgängliche Bedingung für die Erzeugung der Hauptserie des Wasserstoffes ist. Weitere Versuche sollen betreffs dieses Punktes angestellt werden. Bei dem Fehlen eines genauen experimentellen Beweises, daß  $\lambda$  4686 und die in Beziehung stehenden Linien wirklich auf Wasserstoff zurückzuführen sind, können Rydbergs theoretische Untersuchungen als Rechtfertigung eines solchen Schlusses betrachtet werden. Zu mindest kann gesagt werden, daß die Linien nur erzeugt wurden, wenn es bekannt war, daß Wasserstoff vorhanden war.

Im Hinblick auf die vorstehenden Beobachtungen scheint es wahrscheinlich, daß der Durchgang einer starken Entladung und die Beobachtung von Linie  $\lambda$  4686 die empfindlichste Probe auf Spuren von Wasserstoff in Proben von Helium sind.

Alle Wellenlängenbestimmungen sind an Photogrammen gemacht worden, die unter den Bedingungen niedrigen Druckes aufgenommen wurden und so die Linien mit vollendeter Schärfe wiedergaben. Die angewandten Instrumente waren ein kleiner Quarzspektrograph, der das Gebiet von  $\lambda\lambda$  2200—7000 in einer Länge von 5,5 cm wiedergab und ein größeres Instrument ähnlicher Bauart, das das gleiche Wellenlängengebiet mit 16 cm wiedergab. Die Linie  $\lambda$  4686 wurde auch mit einem Konkavgitter von 10 Fuß Krümmungsradius photographiert (= 305 cm)<sup>6</sup>).

### Die erste Hauptserie.

Die Lage der ersten Linie der Hauptserie wurde an einem Photogramm bestimmt, das bei einer Belichtungszeit von zwei Stunden in der ersten Ordnung des Konkavgitters aufgenommen wurde. Das Bezugsspektrum war das des Eisenbogens. Die Linie wurde von dem Elektrodenraum der Entladungsröhre erhalten und war so scharf ausgebildet, wie die Heliumlinien. Bei Bezug auf die internationalen Standards betrug die gefundene Wellenlänge  $\lambda$  4685,81, was  $\lambda$  4685,98 der Rowlandschen Skala entspricht. Die Lage der übrigen Linien wurde an Photogrammen bestimmt, die mittels der Quarzspektrographen aufgenommen waren. Die Dispersionen sind für die betreffenden Wellenlängengebiete in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Intensitäten beziehen sich auf die Skala mit 10 für die stärkste Linie.

Tabelle 1.  
Hauptserie der Wasserstofflinien.

Inten- sität	Rowland $\lambda$	Fehler- grenze	Schwingungs- frequenzen bez. auf das Vakuum	Fehler- grenze	von Rydberg berechnete Wellenlänge $\lambda$	Bemerkungen
10	4685,98	0,01	21334,4	0,1	4687,88	Dispersion 5,5 A.-E. per Millimeter
7	2733,34	0,05	36574,7	0,7	2734,55	Dispersion 12,5 A.-E. per Millimeter
5	2385,47	0,05	41907,9	0,9	2386,50	Dispersion 8 A.-E. per Millimeter
2	2252,88*)	0,10	44374,2	2,0	2253,74	Dispersion 18,5 A.-E. per Millimeter
—	(2186,69)	—	(45717,1)	—	2187,60	berechnet nach der Formel

Es ist hieraus ersichtlich, daß alle Linien etwas niedrigere Wellenlängen haben, als wie Rydberg berechnete. Indes sind die Abweichungen nicht größer als zu erwarten war in Berücksichtigung des Umstandes, daß er nur eine Näherungsformel anwandte.

Bei Benutzung der ersten beiden Linien zur Berechnung der Konstanten erhalten wir die Formel:

$$n = 48764,0 - \frac{109675}{(m + 0,999606)^2},$$

wo 109675 die allgemeine Serienkonstante,  $n$  die Schwingungsfrequenz bezogen auf das Vakuum und  $m$  die Werte 1, 2, 3 usw. darstellt. 48764 ist die Konvergenzfrequenz oder die Grenze der Serie, nämlich der Wert von  $n$  für  $m = \infty$ .

Die Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Werten nach der Schwingungszahlenskala betragen beziehungsweise 0,0, 0,0, -0,1, -2,1.

Die beobachtete Lage der ersten Hauptserienlinie  $\lambda$  4685,98 rechtfertigt vollständig ihre Identifikation in gewissen Sternspektren. In der Sonnen-Chromosphäre tritt sie, wie schon gesagt wurde, als sog. „high-level“-Linie auf, für die Lockyer die Wellenlänge  $\lambda$  4685,90, Dyson  $\lambda$  4685,86 und Evershed  $\lambda$  4685,7 angibt. Wie die Heliumlinien tritt sie wahrscheinlich nicht gewöhnlich als dunkle Linie im Sonnenspektrum auf, da Rowlands nächste Linie bei  $\lambda$  4686,028 liegt.

\*) Diese Linie fällt scheinbar mit einer schwachen Quecksilberlinie zusammen.

Für die entsprechende Linie in den Wolf-Rayet-Sternen wird die Wellenlänge von Campbell zu  $\lambda$  4688 angegeben, aber die Linie ist in diesem Falle breit und eine bessere Übereinstimmung läßt sich kaum erwarten. In einigen Orionsternen erscheint sie als dunkle Linie, für die Pickering die Wellenlänge  $\lambda$  4685,4 angibt.

Nach Max Wolf kommt die Linie  $\lambda$  4686 ebenso im Spektrum des Ringnebels der Lyra<sup>7)</sup> vor, aber nur in dem mittleren „dunklen“ Raum, und ist so deutlich von den anderen Nebellinien zu unterscheiden. Mit Ausnahme der anderen Linie bei  $\lambda$  3729 ist es die einzige „unbekannte“ Linie, die von Dr. Nicholson<sup>8)</sup> bei seiner theoretischen Besprechung der Nebelspektren nicht erklärt wird.

In Nebeln ist die Wellenlänge nach Wright<sup>9)</sup>  $\lambda$  4685,73  $\pm$  0,10 A.-E.

### Die zweite Hauptserie.

Die neuen Linienserien im Ultraviolett werden, wie schon erwähnt, dem Wasserstoff zugeschrieben, da die Lage der Linien annähernd aus den Konstanten der anderen Serie berechnet werden kann. Sie werden stets in Begleitung mit den Linien der Hauptserie gefunden und sind nahezu von derselben Helligkeit. Einzelheiten über die beobachteten Linien gibt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Die zweite Hauptserie von Wasserstofflinien.

Intensität	Rowland $\lambda$	Fehlergrenze	Schwingungsfrequenzen bez. auf das Vakuum	Fehlergrenze	Bemerkungen
8	3203,30	0,05	31208,9	0,5	Dispersion 20 A.-E. per Millimeter
5	2511,31	0,05	39808,2	0,8	Dispersion 9 A.-E. per Millimeter
2	2306,20	0,10	43348,4	1,9	Dispersion 21 A.-E. per Millimeter
—	(2214,72)	—	(45137,5)	—	berechnet nach der Formel

Bei der Berechnung aus den ersten beiden Linien erhalten wir die Formel:

$$n = 48763,8 - \frac{109675}{(m + 0,499506)^2}$$

was Fehler von 0,0, 0,0 und  $-1,8$  bezogen auf die Schwingungsfrequenzskala gibt.

Die neue Serie hat so dieselbe Grenze wie die erste Hauptserie, und der veränderliche Teil ihrer Gleichung ist nahezu identisch mit dem der scharfen Linienserie. Wasserstoff steht anscheinend darin einzig da, daß er zwei Hauptserien besitzt, die miteinander in derselben Art und Weise in Beziehung stehen, wie die verwaschenen und scharfen Linienserien.

Die vorhandenen Listen der Sternspektren beziehen nicht weit genug das ultraviolette Spektralgebiet ein, um die Linie  $\lambda$  3203 zu geben, aber sie liegt möglicherweise gerade noch innerhalb des photographischen Beobachtungsgebietes von Quarzspektrographen und könnte in planetarischen Nebeln wie N.G.C. 7027 gefunden werden, die die Hauptserien-Wasserstofflinien bei  $\lambda$  4686 zeigen.

### Die scharfe Serie.

Es ist bisher nur möglich gewesen, drei Glieder der scharfen Serie mit angemessener Genauigkeit in irdischen Spektren zu identifizieren. Sie sind nur mit kleiner Dispersion photographiert worden und ihre Wellenlängen könnten daher nicht genau ermittelt werden. Weitere Versuche sollen angestellt werden, um diese Ergebnisse zu vervollständigen, da eine genaue Kenntnis der Wellenlängen von großem Werte bei der Besprechung der Beziehungen der einzelnen Linienserien zueinander sein würde. Einzelheiten über diese Linien zusammen mit den von Pickering in Sternen beobachteten und den von Rydberg berechneten Zahlen sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

Inten- sität	Rowland $\lambda$	Fehler- grenze	Schwingungs- frequenzen bez. auf das Vakuum	Fehler- grenze	Picke- ring $\lambda$	Ryd- berg $\lambda$	Bemerkungen
I	5410,5	1,0	18477,6	3,4	5413,6	5412,8	Dispersion 93 A.-E. per Millimeter
I	4541,3	0,25	22014,0	1,2	4542,4	4543,3	Dispersion 58 A.-E. per Millimeter
< I	4200,3	0,5	23801,1	2,8	4200,7	4201,5	Dispersion 130 A.-E. per Millimeter
—	—	—	—	—	4026,0	4027,3	
—	—	—	—	—	3924,0	3925,2	
—	—	—	—	—	3860,8	3859,8	
—	—	—	—	—	3815,7	3815,2	
—	—	—	—	—	3783,4	3783,4	

Da zuerst genauere Wellenlängen erwünscht wären, kann die Formel für diese Serie nicht gut aus diesen Beobachtungen bestimmt werden, sondern soll annähernd aus der Hauptserie ermittelt werden, dadurch, daß man den umgekehrten Weg wie Rydberg einschlägt. Die Differenz zwischen der ersteren Hauptserienlinie und der Grenze der Serie, der sie zugehört, gibt die Grenze der scharfen Serie und der für  $n$  gewählte Wert ist der, der  $109675 / (1 + \mu)^2$  gleich der Grenze der Hauptserie macht. Die sich ergebende Gleichung für die scharfe Serie lautet

$$n = 27429,6 - \frac{109675}{(m + 0,4997)^2}.$$

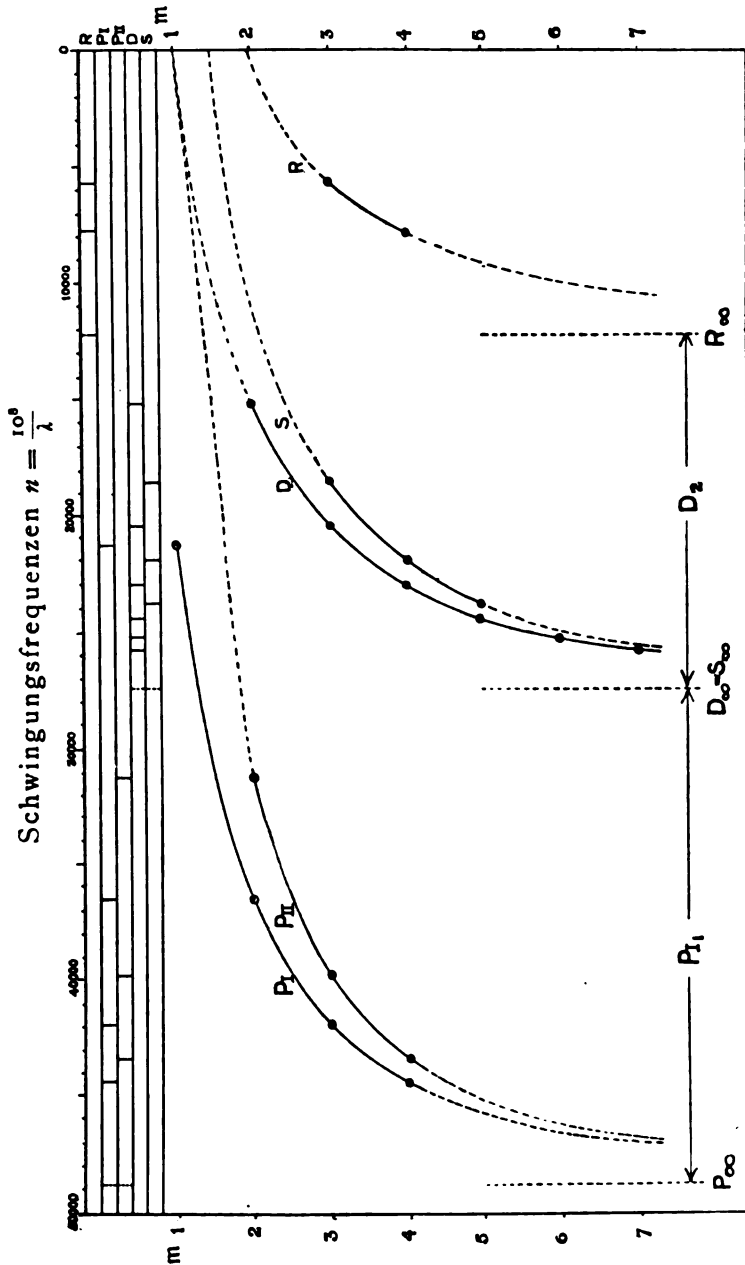
Die Werte der Differenzen von beobachteten und berechneten Schwingungszahlen für die drei beobachteten Linien sind  $+2,6$ ,  $-0,1$  und  $-2,5$ , die somit innerhalb der Fehlergrenze liegen. Die Gleichung kann nur als Aushilfe betrachtet werden, besonders da die Seriengrenze um  $10,8$  größer ist, als die allgemein angenommene Grenze der verwaschenen Serie.

### Beziehungen zwischen den verschiedenen Serien.

Die allgemeine Untersuchung der Serienlinien der Spektren hat einige wohlbekannte Beziehungen zwischen den verschiedenen Linienserien in dem Spektrum ein und desselben Elementes ergeben, und es mag von Interesse sein, zu betrachten, inwiefern diese Beziehungen durch das neue Tatsachenmaterial in dem Fall des Wasserstoffes der Wirklichkeit entsprechen. Der Vollständigkeit halber soll hier einer ultraroten Wasserstoffserie, die von Ritz<sup>10)</sup> vorausgesagt war, Erwähnung getan werden, von der zwei Glieder von Paschen bei den Wellenlängen  $18751,3 \pm 1$  und  $12817,6 \pm 1,5$  beobachtet wurden und die von Ritz zu  $18751,3$  und  $12817,7$  berechnet worden waren.

Die allgemeinen Beziehungen zwischen den fünf bekannten Serien der Wasserstofflinien sind graphisch auf Figur 2 dargestellt, wo die ausgezogenen Teile der Kurve tatsächliche Beobachtungen in irdischen Spektren darstellen. Auf der Zeichnung stellt  $P_{\infty}$  die Konvergenzfrequenz oder Grenze der Hauptserie dar,  $P_1(1)$  gibt die Frequenz der ersten Linie der ersten Hauptserie an usw.

Die Beziehung zwischen den verschiedenen Serien kommt ferner gut zum Ausdruck, wenn man die Gleichungen für die in der von



Figur 2.



Rydberg und Ritz angewandten Weise schreibt. In angenäherter Form sind sie, wie folgt, wo  $n$  die Schwingungsfrequenzen der Linien im Vakuum bedeutet und  $C$  die allgemeine Serienkonstante ist = 109675, die aus der Balmer (der verwaschenen) Linienserie abgeleitet ist.

$$\text{Erste Hauptserie. . } n = C \left\{ \frac{1}{1,5^2} - \frac{1}{(m+1)^2} \right\} \quad m = 1, 2, 3$$

$$\text{Zweite Hauptserie . } n = C \left\{ \frac{1}{1,5^2} - \frac{1}{(m+0,5)^2} \right\} \quad m = 2, 3, 4$$

$$\text{Verwachsene Serie } \left. \begin{array}{l} \\ \text{(Balmer-Serie)} \end{array} \right\} n = C \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{(m+1)^2} \right\} \quad m = 2, 3, 4$$

$$\text{Scharfe Serie. . . } n = C \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{(m+0,5)^2} \right\} \quad m = 2, 3, 4$$

$$\text{Ritz-Serie (infra-rot) } n = C \left\{ \frac{1}{3^2} - \frac{1}{(m+1)^2} \right\} \quad m = 3, 4, 5$$

Die Gleichung für die verwachsene Serie (Balmer-Serie) stellt die beobachteten Linien bis  $m = 30$  praktisch innerhalb der Fehlergrenze dar, dagegen sind die übrigen Gleichungen weniger genau.

Aus der Zeichnung und den Formeln läßt sich erkennen, daß die beiden Hauptserien zu derselben Grenze konvergieren. Die obigen Formeln geben für diese 48744,4, während die aus den Beobachtungen abgeleiteten Werte 48764,0 und 48763,8 sind.

Ein gleiches Ergebnis wäre für die verwachsene und scharfe Linienserie zu erwarten, indes kann dies noch nicht streng geprüft werden. Die Grenze nach obiger Formel ist 27418,8 und dies scheint in Übereinstimmung mit den Linien der verwaschenen Serie zu sein.

Gemäß dem Gesetz von Rydberg-Schuster soll die Differenz zwischen dem Grenzwert der Hauptserie und dem gemeinsamen Grenzwert der verwaschenen und scharfen Linienserie gleich der Frequenz der ersten Linie der Hauptserie sein. Dies ist nahezu richtig in dem Fall von Wasserstoff, indes würde das 27429,6 an Stelle von 27418,8 für die Grenze der verwaschenen Linienserie erfordern, um die Lage der ersten Hauptserienlinie richtig zu geben. In der angewandten Form der Gleichung erfüllt der Wert nicht genau die verwachsene Linienserie und so mag einerseits das Gesetz nicht streng genug gültig sein, oder die Methode der Bestimmung der Grenzen der Serien nicht genügend genau sein, um dies zu verwirklichen.

Im Hinblick auf das paarweise Vorkommen der vorgehenden Serien kann aller Wahrscheinlichkeit nach eine sechste (infra-rote) Serie in Beziehung mit der von Ritz erwartet werden, die die Grenze bei  $C/3^2$  und  $(m + 0,5)$  an Stelle von  $(m + 1)$  hat.

Es läßt sich beobachten, daß die erste Hauptserie die verwaschene und die Ritzserie parallel zueinander verliefen, wenn die angenäherten Gleichungen richtig wären. Die ersten beiden würden um einen Zwischenraum auseinander liegen, der gleich der Frequenz der ersten Hauptserienlinie wäre, aber die im folgenden angegebenen Beobachtungsdaten zeigen, wie auch die genaueren Gleichungen vorher ergaben, daß dies nicht genau der Wahrheit entspricht:

$P_1$ -Serie . . .	21334,4	36574,7	41907,9	44374,7	48764,0 (Grenze)
(erste Hauptserie)					
$D$ -Serie . . .	0,0	15232,3 ( $H_\alpha$ )	20563,7 ( $H_\beta$ )	23031,1 ( $H_\gamma$ )	27418,8 (Grenze)
(verwaschene Serie)					
Differenz:	21334,4	21342,4	21344,2	21343,1	21345,2

Die Trennung der Ritzserie von der verwaschenen Serie ist in gleicher Weise nahezu gleich der Frequenz der ersten Linie der verwaschenen Serie ( $H_\alpha$ ).

Die zweite Hauptserie verläuft auch parallel zur scharfen Serie oder nahezu so, die beiden Serien sind voneinander um die Frequenz der ersten Hauptserienlinie wie zuvor getrennt — dies ergibt sich aus folgenden Daten:

$P_{II}$ -Serie . . .	39808,2	43348,4	45137,5	48763,8 (Grenze)
(zweite Hauptserie)				
$S$ -Serie . . .	18477,6	22014,0	23801,1	27429,6? (Grenze)
(scharfe Serie)				
Differenz:	21330,6	21334,4	21336,4	21334,2

### Zusammenfassung.

1. Die Hauptserien und scharfen Serien der Wasserstofflinien sind beobachtet worden bei Durchgang einer starken kondensierten Entladung durch eine Mischung von Wasserstoff und Helium. Vier Glieder der Hauptserie und drei der scharfen  $\zeta$  Puppisserie sind identifiziert worden.

2. Die Linien der Hauptserie haben eine etwas kleinere Wellenlänge als von Rydberg berechnet worden war. Die Wellenlänge

der ersten Linie ist  $\lambda\lambda$  4685,98 bezogen auf das Rowlandsche System, was in genügender Übereinstimmung mit der entsprechenden in Nebeln der Chromosphäre und den Sternen mit hellen Linien beobachteten Linie ist.

3. Eine zweite Hauptserie von Wasserstofflinien wurde entdeckt. Die erste Linie hat die Wellenlänge  $\lambda\lambda$  3203,30 und die Linien konvergieren zu derselben Grenze wie die der ersten Hauptserie.

4. Die Erzeugung der neuen Linien gibt ein weiteres Anzeichen für die Wahrscheinlichkeit, daß keine besonderen Arten von Materie sich auf den Himmelskörpern befinden, und daß die meisten, wenn nicht alle Spektren der Himmelskörper sich in den Bereich von Laboratoriumsversuchen ziehen lassen.

Der Verfasser dankt mit Vergnügen den Herren W. E. Curtis B.Sc. und W. Jevons B.Sc. für die wertvolle Unterstützung bei der Ausführung einiger Versuche und bei der Fertigstellung der Abbildungen.

### **Beschreibung der Figuren und Tafeln.**

Alle Photographien stellen das Spektrum des Wasserstoffes und Heliums dar, zusammen mit wenigen Verunreinigungen. Eine gewöhnliche Plückeröhre wurde angewandt und die Entladung vor die eines 25 cm (= 10" engl.) Funkeninduktors mit Kondensator und großer Funkenstrecke. Die Linien von der  $\zeta$  Puppis-(scharfe)-Serie sind in jedem Fall zu schwach, um auf den Reproduktionen zu erscheinen.

Figur 2. Die Kurven zeigen die Verteilung der bekannten Wasserstofflinien in fünf miteinander in Beziehung stehenden Serien.

Tafel II, Nr. Ia. Spektrum nahe der Vereinigung von Elektrodenraum und Kapillare mit Gas von ungefähr 1 mm Druck. Heliumlinien sind stark im Elektrodenraum und schwach in der Kapillare. Die Linien bei  $\lambda\lambda$  4686 und 3203 sind breit und stark in der Kapillare, aber schwach in dem Elektrodenraum. Andere Linien in dem unteren Teil des Spektrums entstammen Sauerstoff und Silicium.

Nr. Ib. Elektrodenraum bei niedrigem Druck zeigt die Lage von  $\lambda\lambda$  4686 und 3203. Kleiner Quarzspektrograph.

Nr. II. Kapillarröhre bei ungefähr 1 mm Druck zeigt  $\lambda\lambda$  4686 mit großer Intensität. Größerer Quarzspektrograph. Alle Spektren

auf dieser Tafel wurden mit Hilfe von Glas-Vakuumpöhrren photographiert.

Tafel III, Nr. I. Spektrum des Elektrodenraumes, mit dem kleineren Quarzspektrographen, gibt ein allgemeines Bild des Spektrums und zeigt die hauptsächlichen neuen Wasserstofflinien. Die Linie  $\lambda\lambda$  2511 ist verstärkt durch eine naheliegende Kohlelinie. Einige der Linien sind auf Silicium zurückzuföhren.

Nr. II. Kapillarröhre, Durchsicht zeigt die gleichzeitige Verbreiterung der Linien der beiden Hauptwasserstoffserien, die längeren Linien entstammen dem Elektrodenraum. Zwei scharfe Kohlelinien überlappen die breite Linie  $\lambda\lambda$  2511 der zweiten Wasserstoff-Hauptserie. Kleiner Quarzspektrograph.

Nr. IIIa. Spektrum des Elektrodenraumes mit dem größeren Quarzspektrographen zeigt  $\lambda\lambda$  4686 und 3203 (b). Vergleichsspektrum Kupfer.

Nr. IV. Spektrum des Elektrodenraumes zeigt einige der neuen Linien. Viele der kurzen Linien in dem oberen Teil des Spektrums sind auf Silicium zurückzuföhren. Die Linie  $\lambda\lambda$  2511 ist hier nicht von der Kohlelinie überlagert. Größerer Quarzspektrograph.

### Anmerkungen.

- 1) Inorganic Evolution, S. 60.
- 2) Phil. Trans. A. **117**. 202. 1901.
- 3) Die in Frage stehende Linie der Chromosphäre wird nicht in Youngs Katalog aufgeführt und wurde zuerst auf Photographien festgestellt, die der Verfasser während der Sonnenfinsternis in Senegambien am 16. April 1893 (Phil. Trans. **187**. 618. 1896) aufgenommen hatte.
- 4) Proc. Roy. Soc. **74**. 546. 1905.
- 5) Die Aluminiumlinien entstammen dem Elektrodenmetall.
- 6) Vgl. hierzu diese Zeitschrift **10**. 137—165. 1911 und Astrophys. Journal **1910**. 120.
- 7) Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie **1911**. Abhandlung Nr. 27.
- 8) Monthly Notices **72**. 177. 1912.
- 9) Lick Observatory Bulletin **1**. 156. 1902.
- 10) Oeuvres de Walther Ritz, S. 522, Paris 1911.

### Kleine Mitteilungen.

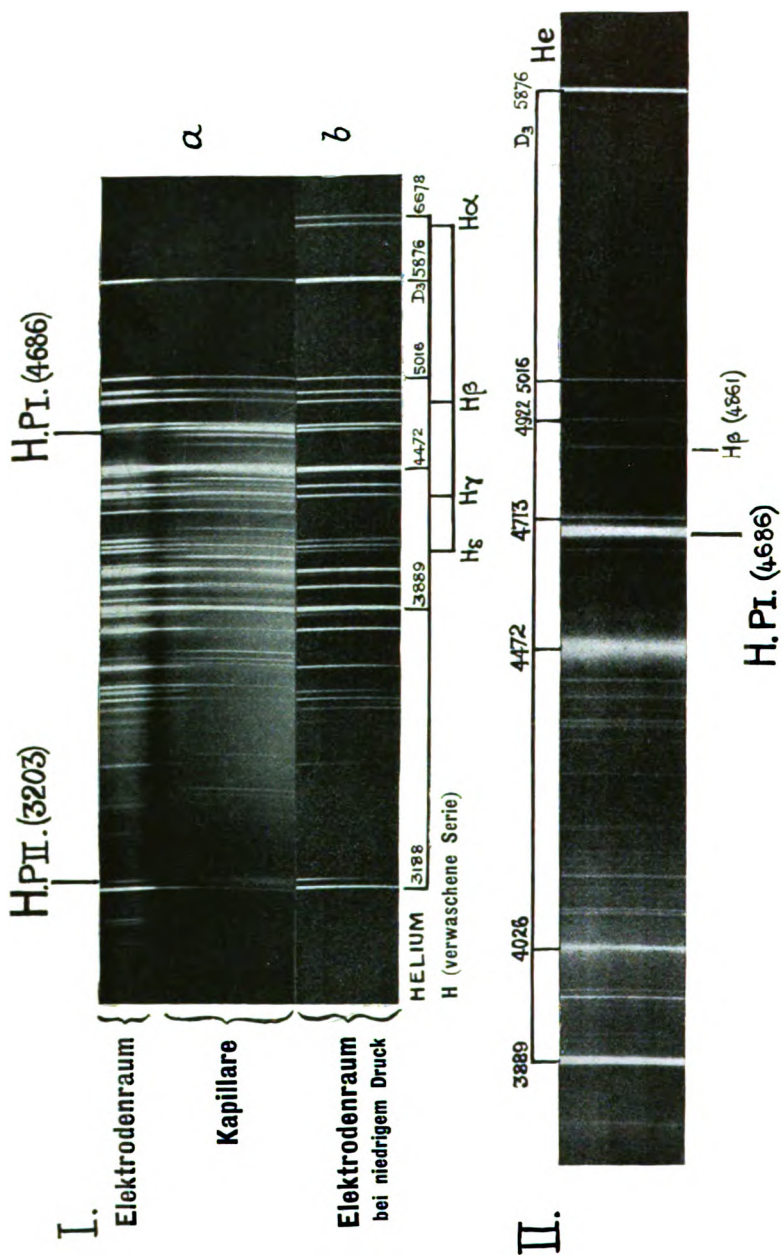
1. Nephelometer. Alle photometrischen Vorrichtungen, die für die Konstruktion von Kolorimetern zweckmäßig sind, können auch für Nephelometer verwendet werden. Am besten wählt man solche Photometerköpfe, welche das Anvisieren zweier nahe benachbarter Flächenstücke gestatten, da dann die Gleichmäßigkeit der Beleuchtung für die zu vergleichenden Objekte am leichtesten zu realisieren ist. Sehr einfach ist folgende Anordnung: Zwei direkt aneinander stehende Küvetten, welche Normal- resp. Untersuchungsflüssigkeit von gleichem Dispersitätsgrad enthalten, werden von unten gleichmäßig mittels eines kräftigen Strahlenbündels beleuchtet; korrespondierende Teile des Tyndallkegels werden mit Hilfe eines Fresnelschen Parallelepipedaars verglichen und das stärker trübe Medium durch Zufließenlassen einer abgemessenen Menge des Lösungsmittels verdünnt, bis photometrische Gleichheit erreicht ist; hierbei muß der Dispersitätsgrad konstant gehalten werden. Die Dicke der durchstrahlten Schicht und die Konvergenz des beleuchtenden Bündels reguliert man zweckmäßig nach dem Trübungsgrad des Mediums. Sind Lichtstärke oder Wellenlänge nicht für okulare Vergleichung geeignet, so kann man photographisch (auch ohne Parallelepipet) photometrieren, indem man die bei verschiedenen Verdünnungen unter sonst völlig gleichen Bedingungen gewonnenen Bilder korrespondierender Stellen auf ihr Schwärzungsverhältnis untersucht und den Verdünnungsgrad für das Verhältnis 1 interpoliert. Auch als Fluoroskop ist die Anordnung verwendbar.

2. Opak-Illuminator. Bei metallographischen Studien ist meist nahezu senkrechte Inzidenz des beleuchtenden Lichtbündels notwendig, wie sie bei Verwendung der „Vertikal-Illuminatoren“ erreicht wird. Für gewisse andere Untersuchungen ist jedoch schräge oder gar streifende Inzidenz vorzuziehen, z. B. bei Studien über Rauigkeit, Relief u. a.; dabei ist es von Vorteil, den geeignetsten Einfallswinkel leicht ausfindig machen zu können, also ein in der Vertikelebene bewegliches Lichtbündel zu erzielen. Das ist z. B. durch folgende ganz einfache Vorrichtung möglich: ein schwach konvergentes Lichtbündel fällt auf einen um die Horizontale drehbaren Spiegel, der etwas unterhalb der Ebene des Objektisches angebracht ist; dieser Spiegel reflektiert das Lichtbündel nach einem in gleicher Weise drehbaren, der Höhe nach verstellbaren zweiten Spiegel, der es auf das Präparat wirft. Bei schwachen Objektiven kann man durch Drehung der Spiegel und Änderung der Höhe des zweiten Spiegels dem Lichtbündel leicht alle Inzidenzwinkel zwischen streifendem und ziemlich steilem Einfall erteilen; schlanker Habitus des Tubus und des ohne Revolver anzusetzenden Objektivs sind natürlich von Vorteil.

Karl Schaum.

---

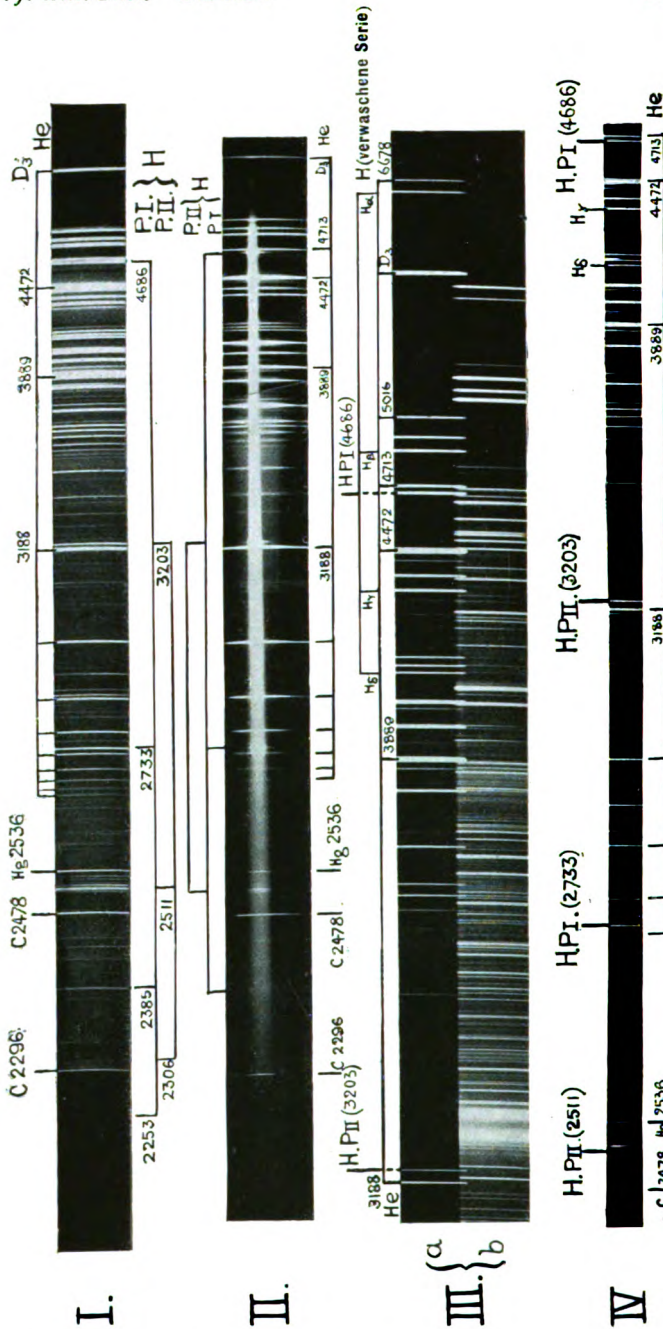
Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.



A. Fowler, F.R.S.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.





A. Fowler, F.R.S.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.





# **Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie**

---

XII. Band.

1913.

Heft 11.

---

## **Die Mikrospektralmethode der Farbenphotographie mittels prismatischer Dispersion.**

Von

**Julius und Ernst Rheinberg.**

(Gekürzter Vortrag, gehalten in der Royal Photographie Society, London.  
Aus dem Englischen übersetzt von Marie Burian.)

Mit 27 Figuren.

---

### **Vorwort.**

Indem ich im folgenden die Resultate jahrelanger Arbeiten über die Vervollkommnung der Einplatten-Einbelichtungsmethode der Farbenphotographie mittels prismatischer Dispersion niederlege, möchte ich, um jeder falschen Auffassung vorzubeugen, zunächst feststellen, was für diese Methode in Anspruch genommen wird und was nicht.

Ich bin mir wohl bewußt, daß die Methode nicht mit den Rasterplattenmethoden der Farbenphotographie konkurrieren kann, aus dem Grunde, weil sie die Anwendung einer besonderen, kostspieligen Kamera nötig macht, und weil das Bild nicht ohne Hilfe eines Apparates gesehen werden kann, nämlich der Kamera selbst. Daher ist sie wahrscheinlich keine Methode der Farbenphotographie, die jemals sehr viel benutzt werden kann, falls nicht wirklich einmal ein Papier produziert werden sollte, das rasch ausbleicht und das richtig empfindlich für die Spektralfarben ist. Die Methode erhebt auch nicht den Anspruch, kaufmännischen Erfolg zu versprechen.

Allein, ich habe stets empfunden, daß von einem Gesichtspunkte aus diese Methode der Farbenphotographie ganz besonders hervorragend ist, und das ist es, was mich veranlaßt hat, die Methode zu

versuchen und zu entwickeln. Ich meine den Standpunkt des wissenschaftlichen Interesses. Ein Bild getreu in seinen natürlichen Farben wiedergeben zu können mittels einer einzigen Platte, einer einzigen Belichtung und ohne Anwendung irgendeines künstlichen farbigen Schirmes oder farbiger Partikel, erscheint mir von dem genannten Gesichtspunkte aus als ein reizvolleres Problem, als die verschiedenen anderen Methoden, die ausgearbeitet worden sind, und deren große Vorzüge zu verkleinern ich der Letzte bin.

Allerdings besaßen wir bereits eine Methode, die in dem besprochenen Sinne viel getan hat. Ich meine natürlich die Interferenzmethode, die wir dem Genie Gabriel Lippmanns verdanken und die gewiß die schönste aller bisher ausgeführten Methoden ist. Allein abgesehen davon, daß sie hinter anderen Methoden in bezug auf Farbenwiedergabe zurücksteht, ist sie auch unglücklicherweise eine der schwierigsten für erfolgreiche Arbeit. Und dies führt mich zu dem zweiten Anspruch, den ich für die Mikrospektralmethode mittels prismatischer Dispersion erhebe. Es ist der, daß sie absolut die einfachste ist, mit der man irgend arbeiten kann, denn man arbeitet genau wie bei einer gewöhnlichen Schwarz-Weißaufnahme und Herstellung eines schwarz-weißen Positivs davon, ohne daß besondere Maßnahmen und weitere Arbeiten dafür nötig wären.

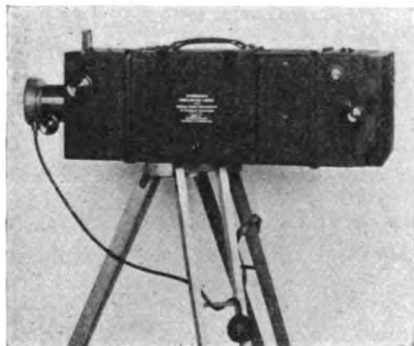
Praktisch besteht die ganze Schwierigkeit bei der Farbenphotographie mittels prismatischer Dispersion in der korrekten Konstruktion des Apparates und der richtigen Wahl der Platten; es wird sich im folgenden zeigen, daß diese Dinge interessante und neue optische Probleme anregen. Aber hat man erst einmal die Ausrüstung, so ist dieser Prozeß die bequemste und einfachste von allen Methoden der Farbenphotographie. Die Resultate, soweit sie die Treue der wiederzugebenden Farben anlangen, werden von keiner der jetzt gebräuchlichen Methoden übertroffen, während wir von ihrer Eignung zur Wiedergabe der Textur, i. e. des deutlichen Glanzes und des Habitus von Dingen wie Samt und anderen Geweben, metallischen Oberflächen, Porzellan, Glas usw. usw., mit gutem Gewissen sagen zu dürfen glauben, daß sie unerreicht ist.

Mein Bruder, Ernst Rheinberg, hat mich bei allen Experimenten unterstützt und hat im besonderen die Ausführung des vorliegenden photographischen Teiles der Arbeit übernommen.

Julius Rheinberg.

### Allgemeine Theorie.

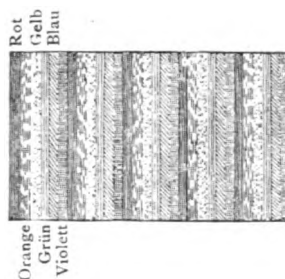
Die allgemeine Theorie des Vorganges ist einfach. Um es kurz zu sagen: die Theorie beruht auf der auf optischem Wege erfolgenden Herstellung einer Oberfläche aus Hunderten von vollständigen, aber sehr engen Spektren, die nahe beieinander liegen, so nahe,



Figur 1.

Mikro-Spektra-Kamera aufgestellt.

daß das unbewaffnete Auge bei normaler Sehweite die einzelnen Farben nicht unterscheiden kann, so daß die Oberfläche weiß erscheint. Eine solche Oberfläche, die aus einer sich regelmäßige

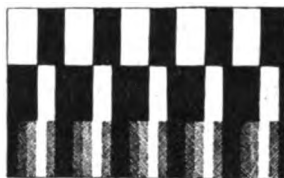


Figur 2.

Diagramm des regelmäßig wiederholten Spektrums.

wiederholenden Serie aller Farben des Spektrums zusammengesetzt ist (siehe Figur 2), kann man in jedem Farbenton erscheinen lassen, wenn man sie durch eine Maske ansieht, welche nicht erwünschte Farben ausschließt oder abschwächt, während sie die den Farbenton

bildenden Farben in ihrer richtigen Intensität durchgehen läßt (siehe Figur 3). Das photographische Positiv ist als Maske für diesen



Figur 3.

Diagramm der Maske, die gewisse Farben abschneidet, zur Illustrierung der Wirkung des photographischen Positivs.

Zweck eingerichtet. Es ist nichts weiter, als ein gewöhnliches schwarz und weißes Diapositiv des photographierten Farbobjektes, welches, wenn es auf der sichtbaren weißen Oberfläche liegt, nicht



Figur 4.

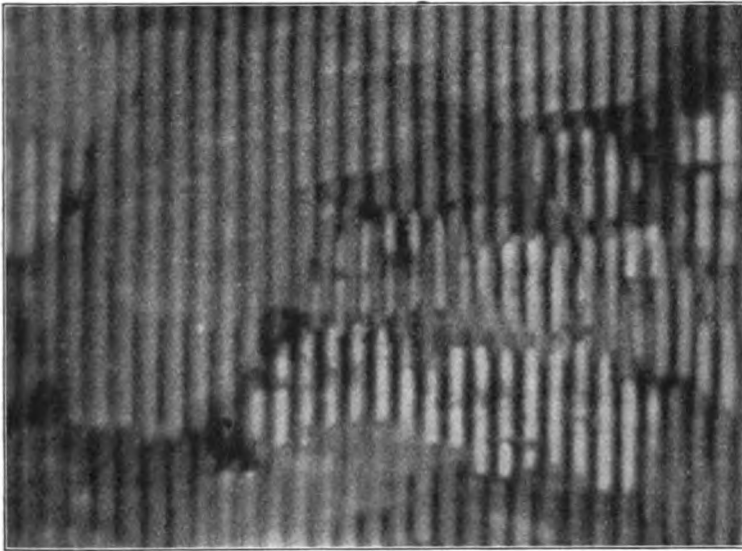
Positiv.

NB. — Auf dieser Halbtonreproduktion ist die Linienstruktur des Originals kaum erkennbar, doch genügt sie zur Andeutung des allgemeinen Charakters und der Erscheinung des Positivs.

gewünschte Farben abschneidet und die verlangten in richtigem Verhältnis durchläßt. Figur 4 zeigt ein solches Positiv und Figur 5 einen kleinen Teil eines sehr vergrößerten Positivs.

**Allgemeine optische Konstruktion des Apparates.**

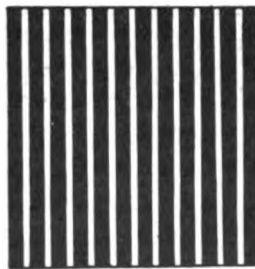
Die aus den eng nebeneinander liegenden Spektren bestehende Oberfläche wird dadurch hergestellt, daß weißes Licht auf einen



Figur 5.

Kleiner Teil eines stark vergrößerten Positivs (Kressenblüten und -blätter).

Linienraster fallen kann — einen Schirm mit opaken Linien von erheblich größerer Breite als die hellen Zwischenräume (Figur 6) —



Figur 6.

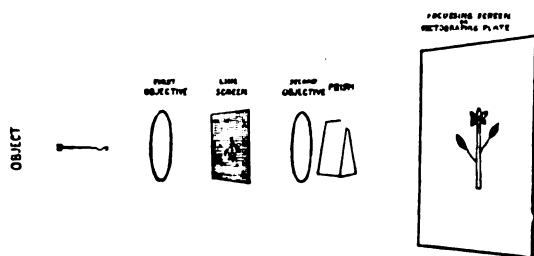
Vergrößertes Bild eines Teiles des Linienrasters oder Gitters.

und durch Entwerfen eines Bildes dieses Rasters mittels einer Linse, die genau an ihrer Stirnseite mit einem Prisma versehen ist. Jeder

Zwischenraum wird dann zu einem vollständigen Spektrum ausgedehnt, dessen Breite von der Dispersion des Prismas abhängt.

Wenn man anstatt weißes, farbiges Licht auf den Schirm fallen läßt, so wird natürlich eine jede der Spektralfarben, aus denen der betreffende Farbenton zusammengesetzt ist, in dem Bilde auf der Einstellscheibe anwesend sein, und die Farben des weißen Lichtes, die ganz oder teilweise fehlen, werden durch ganz oder teilweise dunkle Zwischenräume repräsentiert.

Das Photogramm des farbigen Objektes wird aufgenommen, indem das Bild auf den Linienraster mit einer gewöhnlichen Objektivi linse projiziert wird. Das Linienraster mit dem darauffallenden Bilde wird dann scharf auf die Platte eingestellt durch ein zweites



Figur 7.

Allgemeine optische Anordnung schematisch dargestellt.

Objektiv mit dem analysierenden Prisma an der Vorderseite. Die Platte muß für alle Farben des Spektrums annähernd gleichempfindlich sein, so daß das entstehende Negativ vollständig geschwärzt wird, wenn jede Farbe in ihrer vollen Intensität darauf einwirkt und nur teilweise dort, wo die auffallende Farbe abgeschwächt ist. Ein Diapositiv von diesem Negativ wird natürlich den umgekehrten Effekt zeigen; es wird vollkommen transparent sein, wo das farbige Licht mit voller Intensität auf die Platte eingewirkt hat und nur teilweise transparent, wo das Licht weniger wirksam war, während jene Teile, die gar keine Einwirkung erfahren haben — d. h. solche, die mit den Spektralfarben des weißen Lichtes zusammenfallen, die nicht im photographierten Objekt anwesend waren —, vollkommen dunkel sind. Dieses Diapositiv ist daher die gesuchte Maske, die, wenn sie über eine Oberfläche aus nebeneinanderliegenden Weißlichtspektralen gelagert ist, in den wahren Farben des zu photographierenden Objektes erscheint. Dieser Effekt wird erzielt, indem weißes Licht

durch die Kamera geschickt wird und indem das Positiv genau in die Stellung gebracht wird, die vorher das Negativ innehatte.

Figur 7 veranschaulicht die allgemeine optische Anordnung, von der oben gesprochen wurde. Sie zeigt das erste Objektiv, das das Bild des farbigen Objektes auf den Linienraster wirft, das seinerseits auf die von der Einstellscheibe oder der photographischen Platte eingenommene Ebene mittels des zweiten Objectives mit dem Prisma davor projiziert wird. Ein Kondensor, der bei der Ausführung zwischen das Linienraster und das erste Objektiv eingeschoben ist und der nur dazu dient, das Licht gegen das zweite Objektiv hinzuleiten, ist nicht gezeichnet.

### **Geschichte der Methode.**

Verschiedene, voneinander unabhängige Entdecker. Die Geschichte dieser Methode ist eine ziemlich merkwürdige, wurde die Erscheinung doch wenigstens viermal von fast voneinander unabhängigen Autoren entdeckt; erstens von F. W. Lanchester in Birmingham, welcher dafür im Jahre 1895 ein englisches Patent nahm; zweitens von Julius Rheinberg in London, dem Verfasser dieser Abhandlung, der seine Mitteilung am 1. Januar 1904 im „British Journ. of Photography“ veröffentlichte; drittens von André Cheron, einem französischen Forscher, der im März 1906 ein französisches Patent nahm, und viertens von dem bekannten Physiker Gabriel Lippmann, welchem wir die Interferenzmethode der Farbenphotographie verdanken, und der im Juli 1906 der „Académie des Sciences“ in Paris<sup>1)</sup> eine Arbeit betreffend seine Untersuchungen über den prismatischen Dispersionsprozeß vorlegte.

Obgleich das erzielte Gesamtergebnis in allen Fällen das gleiche war, differierte in einigen Fällen die von den verschiedenen Erfindern angewendete oder empfohlene Appareteinrichtung erheblich.

Lanchesters Apparat und Methoden. Lanchester beschreibt in seinem Patent zwei Methoden (Figur 8), von denen die eine wesentlich Figur 7 entspricht; bei der anderen jedoch befindet sich das Linienraster statt im konjugierten Brennpunkte des ersten Objectives, so nahe als möglich beim Objekt selbst, wodurch das erste Objektiv mit allem Zubehör entbehrlich wird. Der Linienraster und das dahinter befindliche Objekt werden, vermöge ihrer

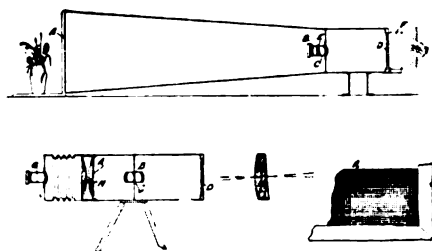


Nähe, durch das Objekt mit dem Auflösungsprisma gemeinschaftlich auf die Platte eingestellt. Diese Methode ist natürlich nur ausführbar bei Objekten von beschränkter Größe, die sehr eng an die Kamera angelegt werden können.

Dank der verhältnismäßigen Einfachheit dieser Anordnung wurden mit ihr die ersten praktischen Resultate erhalten. Der Apparat mit zwei Objekten wurde, wie es scheint, nicht versucht.

Cherons und Lippmanns Apparat. Die zuerst von Cheron angewendete Anordnung besteht aus zwei Kameras. Er verließ sie später wieder für eine einzige aus 3 Teilen bestehende Kamera,<sup>2)</sup> die zusammengestellt 110 cm lang war, und dies für ein Bild von nur 6 cm im Quadrat. Da die Resultate nicht befriedigten, gab er das Verfahren auf.

Lippmanns<sup>3)</sup> Anordnung war der Cherons sehr ähnlich.



Figur 8.  
Lanchesters Apparat.

Die Entstehung von Rheinbergs Plan. Der Autor dieser Abhandlung hatte überhaupt noch keinen Apparat konstruiert, als er den Vorschlag im Jahre 1904 publizierte. Seine Ideen über diesen Gegenstand entsprangen aus einigen experimentellen Arbeiten mit dem Mikroskop, und als er seine Pläne der bekannten Firma Carl Zeiß in Jena unterbreitete, wurde ihm mitgeteilt, daß deren Ausführung in einer praktischen Form mit sehr großen Schwierigkeiten verknüpft sein würde. Darum begnügte er sich vorläufig damit, seine Ideen zu publizieren. Angeregt jedoch durch die positiven Ergebnisse, von denen 1906 Lippmann und Cheron berichteten, kehrte er zu dem Gegenstande zurück und kam zu folgenden Resultaten:

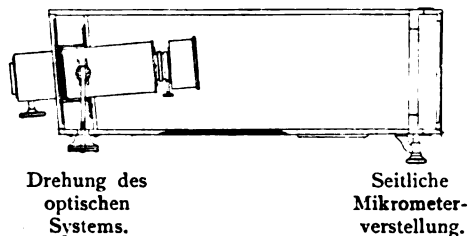
Nach einigen einleitenden Versuchen konstruierten wir eine Experimentierkamera sowohl zu dem Zwecke, das richtige Maß für einen Apparat zu bestimmen, mit dem gewöhnliche Platten

von 11—8 cm hergestellt werden könnten, als auch ferner in der Absicht, die technischen Schwierigkeiten zu studieren und die geeignetste Größe der Spektren festzustellen. Der ganze optische Teil ist in einer gegen 15 cm langen Röhre angebracht und die gesamte Kamera mißt voll ausgezogen nur 25 cm. Diese geringe Länge wurde dadurch erzielt, daß Linsen von kurzer Brennweite und ein sehr feiner Linienraster mit 20 Linien pro Millimeter angewendet wurden. Eine eingehendere Beschreibung ist überflüssig, da es zweckmäßiger erscheint, genaueren Aufschluß über unsere definitive Kamera zu geben, die das Resultat unserer Versuche war.

### Ausführliche Besprechung der optischen Erfordernisse.

Die Objektive. Bei der Konstruktion einer Mikrospektrakamera ist zuerst festzustellen, was für Objektive am besten anzu-

Durchschnitt der Mikro-Spektra-Kamera von oben gesehen. (Optisches System.)



Figur 9.

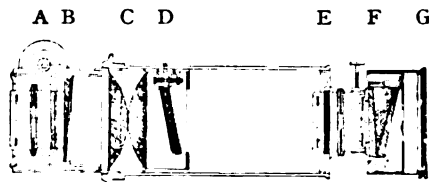
Durchschnitt der Mikro-Spektra-Kamera.

wenden sind, sowohl um das erste kleine Bild auf die Fläche des Gitters zu bringen, als auch um dieses Bild auf  $11 \times 8$  cm zu vergrößern. Je kürzer die Brennweite dieser Objektive, um so kleiner und kompändöser wird der Apparat sein, während durch Objektive mit langen Brennweiten die Kamera eine schwerfällige Größe bekommt. Die theoretische Überlegung ergibt auch, daß die Helligkeit des definitiven Bildes auf dem Mattglas oder Negativ vermindert wird, wenn Linsen geringer Brennweite angewendet werden, denn das bedeutet, daß das Bild so klein ist, daß es vielmal vergrößert werden muß unter entsprechendem Helligkeitsverluste.

Das Resultat dieser Erwägung war, daß wir zwei 75 mm-Zeiß-Mikroplanare als die beiden Objektive aufstellten, von denen das erste auf das Linienraster ein kleines Bild von etwas über einen

Zoll Durchmesser entwirft, und deren zweites dieses Bild auf  $\frac{1}{4}$  Plattengröße ( $11 \times 8$  cm) Plattengröße vergrößert.

Das Gesichtsfeld. Ein zweiter bei der Wahl der Objektive zu beachtender Punkt ist das zu erreichende Gesichtsfeld. Daß die Anwendung von zwei Objektiven, das eine zur Vergrößerung des vom anderen entworfenen Bildes, unter gewöhnlichen Umständen ein sehr verkleinertes Gesichtsfeld ergeben würde, war eine der besonderen Schwierigkeiten, auf die die Firma Carl Zeiß hinwies. Es wurde jedoch ermöglicht, ein Gesichtsfeld von über  $29^\circ$  zu gewinnen, was beinahe dasselbe ist, wie das der einen Komponente



Figur 10.

Durchschnitt des optischen Systems.

- A. Zeiß 75 mm Mikro-Planar-Objektiv mit Einstellvorrichtung.
- B. Prisma.
- C. Kondensor.
- D. Linienraster oder Gitter in verstellbarem Rahmen.
- E. 75 mm Mikro-Planar-Objektiv.
- F. Compound-Prisma.
- G. Zylinderlinse, 120" Brennweite.

eines auf  $\frac{1}{4}$ -Platte angewendeten Protars oder Anastigmaten, und für die meisten Zwecke vollkommen genügt.

Kondensor. Bezüglich des Kondensors wurde gefunden, daß es das beste ist, ihn in einer festen Stellung zu haben, so nahe dem Linienraster als möglich; es wurde eine solche Brennweite gewählt, daß, wenn das erste Objektiv für entfernte oder nahe Objekte eingestellt wird, er soviel als möglich des Lichtes, das das erste Objektiv passiert hat, nach dem zweiten Objektiv dirigiert. Wir benutzen zu diesem Zwecke zwei Plankonvexlinsen, deren gebogene Seiten sich berühren, wie bei einem Laternenkondensor (Figur 10).

Der Linienraster oder das Gitter. Nachdem über die anzuwendenden Objektive entschieden ist, erfordert zunächst die Wahl des Linienrasters oder des Gitters Aufmerksamkeit. Die Zahl der Linien pro Zentimeter muß fixiert werden, ebenso die Breite der hellen Zwischenräume im Verhältnis zu den Gitterstäben. Jeder

Zwischenraum im Gitter dehnt sich in ein Spektrum aus, wenn man das Positiv betrachtet, und es ist natürlich eine maximale Zahl von Spektren pro Zoll zu fordern, um versichert zu sein, daß die optische Verschmelzung so vollständig wie möglich ist, und um das Auftreten von dunklen Linien soweit wie möglich zu vermeiden. Je geschlossener die Spektren, um so feiner die Einzelheiten, die auf dem Bilde gezeigt werden können — mit anderen Worten, um so größer die auflösende Kraft.

Begrenzung der Feinheit durch die Korngröße des Negativs. In optischer Hinsicht besteht, dank der Vollkommenheit, mit welcher Gitter von Max Levy in Philadelphia hergestellt werden, keine Grenze für die Zahl der Linien, die pro Zentimeter erhalten werden können, eine Grenze wird vielmehr nur durch das Korn des photographischen Negativs gesetzt. Die Experimentierkamera war so eingerichtet, daß von 24 bis zu 50 Spektren pro Zentimeter zur Verfügung standen, und es wurde gefunden, daß ausgezeichnete Resultate bis zu 40 Spektren pro Zentimeter erzielt werden können, welche Zahl daher für die zweite Kamera maßgebend war.

Zahl der Spektren pro Zentimeter in der Bildfläche. Diese Zahl genügt, um eine vollständige optische Verschmelzung der Farben zu erzielen; und es muß hinzugefügt werden, daß es sich, zur großen Überraschung der Autoren, herausstellte, daß photographische Platten genügend empfindlich waren, um genau Schwärzungsdifferenzen für die verschiedenen Farben des Spektrums innerhalb eines Raumes von  $\frac{1}{40}$  cm zu verzeichnen. Denn selbst wenn wir annehmen, daß die fraglichen Spektren nur fünf getrennte Farben darstellen, so bedeutet es, daß wir auf der photographischen Platte deutlich verschiedene Dichtigkeiten für jeden 20. Teil eines Millimeters erhalten können.

Größe des Linienschirmes. Der gegenwärtig benutzte Schirm hat 147 Linien pro Zentimeter.

Das Verhältnis der Stäbe (Striche) zu den Zwischenräumen. Der andere beim Gitter zu beachtende Punkt ist das Verhältnis der Zwischenraumbreite zur Strichbreite. Je enger die Zwischenräume, desto reiner ist das Spektrum, aber diesem Vorteil steht der Nachteil des Lichtverlustes entgegen, denn der Betrag von Licht, der die photographische Platte erreicht, steht natürlich

in direktem Verhältnis zur Breite der Zwischenräume im Vergleich zu den Strichen.

Reinheitsgrad des Spektrums. Experimente ergaben, daß ausgezeichnete Resultate erzielt werden konnten, wenn die Zwischenräume  $\frac{1}{3}$  so breit waren wie die Striche (Figur 6).

Es möchte auf den ersten Blick unwahrscheinlich erscheinen, daß ein Spektrum, das von einem Spalt produziert wird, der ein Viertel der ganzen Spektralbreite beträgt, imstande sein sollte, gute Resultate zu ergeben, wegen der beträchtlichen Farbüberlagerung, die in einem so wenig reinen Spektrum auftritt.

Warum reine Spektren nicht erforderlich sind. Glücklicherweise kommt uns die Natur in diesem Falle sehr zu Hilfe, denn die Farben der meisten natürlichen Objekte zeigen beim Analysieren mit dem Spektroskop immer breite Farbenbänder: es ereignet sich sehr selten, daß in irgendeinem Teile des Spektrums sich ein schmales Band findet. Und sogar wenn Objekte photographiert werden, deren Spektren in einer Partie schmale Streifen zeigen, sind Farbfälschungen in unseren Resultaten kaum wahrnehmbar, da, obgleich in diesem Falle das photographische Positiv anderen Farben außer dem wirksamen Teile des in Rede stehenden Spektrums den Durchtritt gestattet, diese Farben so gleichmäßig auf beiden Seiten dieses besonderen Teiles verteilt sind, daß sie sich gegenseitig ausgleichen und dem Auge nur als Verstärkung der gewünschten Farbe erscheinen. Um dies an einem konkreten Beispiele klar zu machen: reines Gelb bildet nur einen sehr kleinen Teil des Spektrums, wenn jedoch ein gleicher Betrag an der Orange- und an der Grünseite zusammen mit dem gelben das Auge trifft, werden wir nur die korrekte Gelbempfindung bekommen.

Das Prisma. Wir kommen nun zur Betrachtung des Prismas. Gleich den anderen Untersuchern der Farbenphotographie mittels prismatischer Dispersion machten wir unsere ersten Proben mit Brillenglasprismen und erhielten sehr hübsche Resultate. Die Anwendung solcher Prismen war überdies bequem; da sie dünn sind und der Brechungswinkel klein ist, verursachen sie im ganzen die minimalste Störung des optischen Systemes.

Resultate mit Brillenglasprismen. Allein es stellte sich bei ihrer Anwendung ein sehr großer Übelstand heraus und das ist der, daß in jedem gewöhnlichen Prismenspektrum das blaue und violette

Ende, im Vergleich zum roten, außerordentlich ausgedehnt wird. Gelb und Rot nehmen einen unverhältnismäßig kleinen Teil des Spektrums ein, verglichen mit dem normalen Spektrum, das mit dem Diffraktionsgitter erhalten wird. Angesichts der Tatsache, daß die vollständigen Spektren schon so schmal sein müssen, ist es klar, daß man nicht Raum verschwenden darf, indem man bei gewissen Farben eine unangemessen große Ausdehnung zuläßt, da dies entweder die auflösende Kraft der Platte schädigt, oder, was schlimmer ist, es viel schwerer macht, eine gute Farbenwiedergabe von Gelb und Rot zu erhalten.

Compoundprismen für Spektren. Erforderlich war ein Prisma mit normalem Spektrum und auf Befragen war Herr A. E. Conrady, F. R. M. S., so liebenswürdig, die nötigen Berechnungen für ein solches Prisma zu machen, welches sodann die Herren W. Watson & Sons für uns herstellten. Dieses in Figur 10 dargestellte Prisma ist zusammengesetzt aus einem geeigneten Crownglasprisma von ungefähr  $25^\circ$ , das zwischen zwei Flintglasprismen gekittet ist, deren jedes über  $5^\circ$  hat und deren Winkel nach entgegengesetzter Seite gedreht sind. Seine Dispersion ist, wie nötig, sehr klein und beträgt 3 Minuten und das von ihm gelieferte Spektrum zeigt gleichmäßige Farbenverteilung und ist für unsere Bedürfnisse genügend normal. Es ist in der Kamera mit einer der Oberflächen so nahe als möglich und parallel zum vergrößernden Objektiv angebracht, und da es das Licht über  $6\frac{1}{2}^\circ$  bricht, ist die Vorderseite der Kamera mit dem ganzen optischen System unter diesem Winkel gegen die Rückseite der Kamera gerichtet (Figur 9).

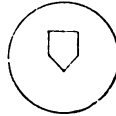
Dadurch verursachte Schwierigkeiten. So wichtig und notwendig auch die Verbesserungen bei der Farbenwiedergabe waren, die durch dieses zusammengesetzte Prisma erreicht wurden, so vergrößerte es doch die Schwierigkeiten in einer anderen Richtung stark, und es bedurfte sehr langer Zeit und verursachte einen ungeheueren Müheaufwand, um sie zu überwinden.

Selbst ein dünnes Brillenglasprisma in einem optischen Systeme ruft erhebliche Aberrationen und Verzerrungen hervor, und sein Ersatz durch ein starkes, zusammengesetztes Prisma, das überdies einen größeren Brechungswinkel hat — denn dies ist ein unglücklicher Begleitumstand eines Prismas für ein normales Spektrum — vergrößert natürlich diese Schwierigkeiten.

Anforderungen an die Bilder. Unsere Anforderungen an das auf die Mattscheibe geworfene Bild sind zweierlei Art; denn das Bild des gesehenen Objektes soll möglichst scharf und frei von Verzerrungen bis zu den Plattenrändern sein und ebenso das Spektrum des Schlitzes des Linienschirmes so scharf und gut als möglich auf der ganzen Platte abgebildet werden.

Ungeachtet der Tatsache, daß diese beiden Bilder gleichzeitig im Brennpunkte sein und durch dasselbe optische System hindurchgehen müssen, müssen die Korrekturen der durch das Prisma verursachten Störungen für jedes getrennt behandelt werden.

In der Tat führen wir auf die Erkenntnis dieser Tatsache unseren, nach einer längeren Zeit des Mißlingens errungenen Erfolg bei der Überwindung der besprochenen Schwierigkeiten zurück.



Figur 11.

15. Blende vor der Zylinderlinse.

Aberrationen und Verzerrungen. Folgendes möge dies deutlich machen: Infolge der Einführung des Prismas verursachten wir in dem Bilde des photographischen Objektes:

1. Astigmatismus, d. h. horizontale und vertikale Linien fallen nicht in denselben Brennpunkt,
2. Keilverzerrung, d. h. die rechte Seite eines Quadrates erscheint länger als die linke (Figur 12),
3. Faßverzerrung, d. h. alle vertikalen Linien erscheinen leicht gebogen<sup>4)</sup> (Figur 12),
4. die rechte und die linke Seite des Bildes sind nicht gleichzeitig im Brennpunkte, und
5. wenn sie es sind, werden die Ecken nicht so scharf, wie sie es sein sollten. Diese Fehler erscheinen auch in den Bildern der Spektren, aber, wenn wir die Erfordernisse der beiden Fälle vergleichen, finden wir, daß sie ganz verschieden sind.

Astigmatismus im Bilde des Objektes ist ein häßlicher Fehler, aber, in bezug auf den Linienraster ist dieser Fehler nur von ge-

ringer Bedeutung, da bei jenem die Linien nur nach einer Richtung liegen.

Keilverzerrung ist auch sehr unangenehm in bezug auf das Bild des Objektes, während sie bei den Spektren nicht beobachtet werden kann, selbst wenn sie vorhanden ist; daher kommt sie bei letzteren nicht in Betracht.

Fußverzerrung muß im Bilde des Objektes vermieden werden und ebenso so weit als möglich in denen der Spektren, aus Gründen, die später besprochen werden sollen.

Wenn wir andererseits zur Frage der Bildschärfe auf beiden Seiten und an den Ecken kommen, so sind diese Dinge für das Bild des Objektes zwar sehr wünschenswert, doch nicht von so großer Wichtigkeit dafür, wie für das Bild der Spektren.



Figur 12.  
Keil- und Fußverzerrung.

In der Tat ist vollkommene Brennschärfe der Spektren im ganzen Felde eine Sache von so fundamentaler Bedeutung, daß sie alles andere überwiegt, und wir richteten daher unsere Aufmerksamkeit zuerst darauf. Es hat dies schon Cheron sehr beschäftigt, der fand, daß er nur bei einem ganz schmalen, mittleren Teile des Feldes eine Bedeckung mit guten, scharfen Spektren erhalten konnte. Der Grund hierfür (wie überhaupt für alle anderen durch das Prisma verursachten Aberrationen) ist der, daß die verschiedenen Lichtkegel, welche das Prisma durchsetzen, um das Bild von den verschiedenen Punkten zu bilden, ungleiche Glasstärken passieren und daher ihre Brennpunkte in verschiedenen Ebenen haben.

Es gibt auch noch andere Komplikationen, die wir wegen Raumangel hier nicht besprechen können. Es genüge zu sagen, daß diese die Ursache für die ungewöhnliche Länge des Apparates des französischen Forschers waren.

Unsere Methoden. Die Schwierigkeit genauer Einstellung der Spektren auf beiden Seiten des Feldes wie im Zentrum haben wir einfach durch leichte Drehung des Linienrasters überwunden, indem dieser auf einer Seite weiter vom Projektionsobjektiv abstand



als auf der anderen. Dadurch erteilen wir natürlich den Spektren eine Keilverzerrung, da wir aber, wie bereits erwähnt, uns nur mit vertikalen, das ganze Feld bedeckenden Linien beschäftigen, kann dies nicht einmal bemerkt werden und ist gänzlich einwandfrei.

Man wird leicht einsehen, daß eine solche Stellungsänderung des Linienrasters das Bild des beobachteten Objektes überhaupt nicht ändern kann. Vom theoretischen Standpunkte aus könnte allerdings angenommen werden, daß, da der Linienschirm nicht mehr genau mit der Bildebene des ersten Objektives zusammenfällt, er durch Diffraktion Störungen verursachen könnte, aber praktisch ist jede so veranlaßte Diffraktion unendlich klein und kann vernachlässigt werden.<sup>5)</sup>

Nun kommen wir zu der scharfen Einstellung der Spektren über die ganze Platte. Hier ist die Schwierigkeit, wie wir gesehen haben, hauptsächlich durch die Weglängendifferenz der verschiedenen Strahlen verursacht, aus denen jeder bildliefernde Lichtkegel besteht; und unser hauptsächlichstes Mittel zu ihrer Überwindung ist die Abblendung des Objektives auf schmalere bildliefernde Kegel, so daß die Strahlen von stärkster Verschiedenheit der optischen Weglänge ausgeschieden werden.

In Verbindung damit wurde vorn am Prisma eine Blende von der Form Figur 11 angebracht — mit einer sehr leichten Verminderung der Definition kann sie auch rechtwinklig gemacht werden. Diese Blenden wirken lokal auf Kante und Ecke der Platte, indem sie die schiefsten dorthin gelangenden Strahlen ausscheiden.

Diese Blenden erteilen nicht nur den Spektren die gewünschte Schärfe, sondern auch dem Bilde des beobachteten Objektes.

**Korrektion der Keilverzerrung.** Nach der Korrektion der Spektralbilder beschäftigen wir uns nun mit der des Objektbildes.

Die Keilverzerrung des Objektes wird durch die Schiefe des optischen Systemes gegen den Einstellschirm beseitigt.

**Korrektion des Astigmatismus.** Der Astigmatismus wird durch Aufstellung einer konvexen Zylinderlinse gerade vor dem Prisma (d. h. zwischen Prisma und Mattscheibe, Fig. 10) korrigiert. Die Linse ist sehr schwach (Brennweite 3 m), korrigiert aber vermöge ihrer Stellung jeden merkbaren Astigmatismus des beobachteten Objektes und hilft zugleich das Spektralbild schärfer machen.

**Letzte Bildkorrekturen.** Der einzige übrigbleibende Mangel von einiger Bedeutung ist, daß die beiden Seiten nicht so gut eingestellt sind als die Mitte, und diesen korrigieren wir durch Aufstellung eines Brillenglasprismas (eines von 6 Grad $\text{en}$  paßte zu unserer Kamera) unmittelbar hinter dem ersten Objektiv (Fig. 10). Dies bringt das Objektbild auf dem Mattglas überall zu scharfer Einstellung und korrigiert zugleich, soweit das Objektbild in Betracht kommt, für die sehr kleine, durch das Prisma hinter dem zweiten Objektiv verursachte Fußverzerrung. Es stört oder beeinflußt in keiner Weise die Spektralbilder, weil diese lediglich durch die zwischen Gitter und Mattglasschirm aufgestellten Linsen beeinflußt werden, während dieses Prisma ganz außerhalb dieses Teiles des optischen Systemes steht.

Durch diese verschiedenen Mittel sind alle Verzerrungen und Aberrationen in befriedigender Weise beseitigt worden.

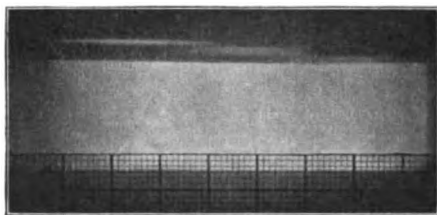
### **Anforderungen an Platten und Filter.**

**Plattenempfindlichkeit in Beziehung zu Prisma und Linienraster.** Nachdem wir nun die mit dem optischen System zusammenhängenden Punkte erörtert haben, gehen wir zur Frage der Platten und Filter über. Es ist leicht einzusehen, daß die Anforderungen in dieser Beziehung sehr stark von den gewöhnlichen abweichen. Die Platten müssen natürlich möglichst empfindlich für alle sichtbaren Spektralfarben sein, aber — und hier tritt der Unterschied auf — während wir bei gewöhnlicher Photographie die Dichte des Negativs in das richtige Verhältnis zur Leuchtkraft der sichtbaren Farben zu setzen suchten, so daß z. B. Gelb und Orange viel stärker auf die Platte wirken als Blau oder Violett, verlangen wir in unserm Falle gleiche Dichte für alle Teile des sichtbaren Spektrums zwischen den Fraunhoferschen Linien „B“ und „G“. Das „Spektrum“ bedeutet in diesem Zusammenhange das sichtbare Spektrum, wie wir es durch das verwendete spezielle Prisma oder andere Anordnungen erhalten. Bei Verwendung eines Prismas — also bei unserm ersten Verfahren — in dem Blau und Violett auf Kosten des Rot ausgebreitet sind, brauchen wir eine Platte von größerer Empfindlichkeit in Blau und geringerer in Rot. Da wir aber ein Compoundprisma von solcher Konstruktion verwenden, daß es ein nahezu normales Spektrum liefert, das indessen, wie schon ge-

sagt (vgl. S. 384), zu einem gewissen Betrage an Unreinheit leidet, so muß die Platte für dieses besondere Spektrum durchweg gleiche Dichte haben. Figur 13, die ein Spektralmikrophotogramm des sichtbaren Spektrums darstellt, zeigt, inwieweit dies erreicht worden ist.

**Vorläufige Plattenprüfungsmethode.** Dieses Ergebnis erreichten wir auf folgende Weise. Ein Mikroskop wurde auf die Spektralbilder auf der Mattscheibe der Kamera eingestellt; nach Entfernung der Scheibe wurden dann Photomikrogramme der Bilder der Spektren mit ungefähr 70facher Vergrößerung aufgenommen. Auf diese Weise konnten drei oder vier aneinander liegende Spektren

R                      G                      B



Figur 13.

Photogramm eines Gitterspektrums auf Ilford'scher panchromatischer Platte mit Chrysoidinfilter, praktisch gleiche Dichtigkeit für jede Farbe zeigend. R, G und B sind Streifen von roter, grüner und blauer Gelatine. (Wrattens Dreifarben-Standard.)

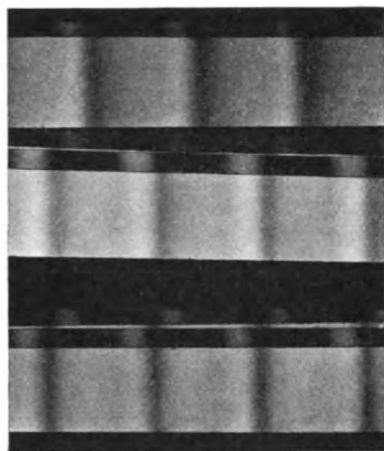
aufgenommen werden, indem man für verschiedene Partien des Feldes dieses Verfahren wiederholte. Figur 14 zeigt eine Anzahl derartig mittels verschiedener Kompensationsfilter auf Sanger Shepherd B Colour Plates gemachte Aufnahmen.

**Kompensationsfilter.** Der Zweck des Kompensationsfilters ist nur der, die Plattenempfindlichkeit für gewisse Farben zu dämpfen, falls nicht zufällig käufliche panchromatische Platten die richtige Empfindlichkeit über das ganze Spektrum haben.<sup>6)</sup>

Bei der Aufnahme wurde eine Maske benutzt, die oben mit schmalen Streifen aus blauer und roter, oder roter, grüner und blauer Gelatine versehen war (es kamen Wratten und Wainwright's Dreifarben-Standard-Gelatinesorten zur Verwendung), die die Empfindlichkeit der Platte für diese drei Farben gut anzeigte und ebenso zu prüfen gestattet, ob und inwieweit die photographierten

Spektra sich jenseits der sichtbaren Farben ins Ultraviolett oder Ultrarot erstrecken. Es ist zu bemerken, daß in der mit dem Lumière-Autochromfilter für Bogenlicht gemachten Aufnahme (Figur 14) die Spektra nahezu gleiche Dichte über die ganze Spektralbreite haben, und darum wurde dieses Filter für weitere Versuche gewählt.

Effekt der Überlagerungsfarben. Gegen beide Enden des Spektrums fällt die Dichte stark ab, vermutlich weil es ein „unreines“ Spektrum ist und daher volle Dichte nur entwickelt wird,



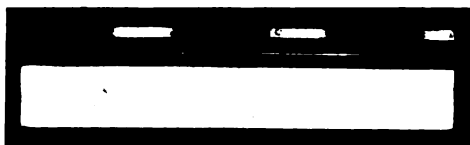
Figur 14.

Photomikrogramme der Spektralserien ( $\times 70$ ) auf Sanger Shepherd B panchromatischer Platte beim Gebrauch verschiedener Kompensationsfilter.

- A. Experimentalfilter.
- B. Filter für Omnikoloreplatten.
- C. Lumière-Autochromfilter für Bogenlicht.

wo Farbenüberlagerung stattfindet; da aber an beiden Enden des Spektrums keine Farbenüberlagerung mehr möglich ist, so fällt die Dichte dort ab. Dies zeigen die dunklen Bänder zwischen den Spektren in Figur 14. Aus dieser Tatsache erwächst uns eine kleine Schwierigkeit, denn jeder Dichtigkeitsabfall im Negativ bedeutet ungehörige Schwärzung im Positiv. An diesen Stellen wird daher zuviel von den Farben der Spektra abgefangen, die wir beim Beobachten des Objekts durch das Positiv werfen, so daß unser reines Rot und Violett der Abschwächung ausgesetzt ist. Wir sind dieser Schwierigkeit damit entgegengetreten, daß wir die Abfall-

stellen der Nachbarspektra bis zu einem gewissen Grade einander überlagern ließen. Figur 15 zeigt, wie die dunklen Trennungslinien zwischen diesen Spektren durch diese Überlagerung verschmälert werden und an Dunkelheit verlieren. Dadurch erzielten wir zugleich einen anderen Vorteil, denn es kann infolgedessen ein wenig violettes Licht in das Auge kommen, wenn wir das Bild eines hochroten Objektes betrachten, und dieses Violett paralyisiert und neutralisiert teilweise die Wirkung des gelben Lichtes, das gleichzeitig infolge der Überlagerung ins Auge fällt. Ähnlich geht bei der Betrachtung eines violetten Objektes ein wenig Rot durch und hebt den geringen infolge der Überlagerung durchgegangenen Teil blauen Lichtes auf. So gab das Lumière-Autochrombogenlichtfilter sehr gute Resultate.



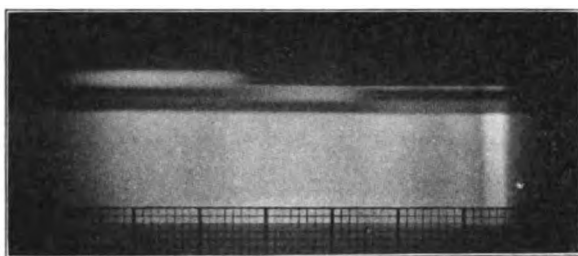
Figur 15.

Photomikrogramm der Spektralserien ( $\times 125$ ) auf Ilfordscher panchromatischer Platte mit Chrysoidinfilter, gleichförmige Dichte und Überlagerungseffekt zeigend.

Schließliche Methode der Plattenprüfung. Gewisse Farben und Nuancen konnten wir nicht so absolut getreu reproduzieren wie erwünscht gewesen wäre; das waren Scharlach und Geraniumrot, die einen kupfernen Ton annahmen, sowie Grau und die Schieferfarben, die nach Blau übergingen; und eine Betrachtung dieser Tatsache führte schließlich zu der Erkenntnis, daß unsere vorläufige oben beschriebene Prüfungsmethode nicht hinreichend empfindlich ist. Das veranlaßte eine lange Serie von Proben mit verschiedenen Sorten von panchromatischen Platten und von durch uns selbst aus verschiedenen Farben in verschiedener Stärke hergestellten Kompensationsfiltern. Unserm Plan gemäß wurde zunächst eine Aufnahme eines reinen Spektrums gemacht, d. h. des ersten Spektrums eines Thorpschen Diffraktionsgitters von 5500 Linien pro cm, das wir durch passende Mittel auf die Kameraplatte entwarfen unter Innehaltung der Vorsicht, zur Bildung des Spektrums, um seine Reinheit zu sichern, einen sehr schmalen Spalt zu verwenden, und dann wurden nacheinander Aufnahmen von Probeobjekten gemacht,

aus einer Platte von transparenter Gelatine verschiedener Färbung und einer Probekarte aus farbigen Papieren bestehend. So fanden wir, daß, um das Scharlach zu verbessern, Platten von größerer relativer Empfindlichkeit für Rot anzuwenden waren, als wir vorher benutzt hatten, und wählten schließlich die panchromatische Ilfordplatte, die sehr große und gleichmäßige Empfindlichkeit über das ganze rote Spektrum hat, sowie gut ausgeglichene aber beträchtlich geringere Empfindlichkeit zwischen *D* und *F*, während das Gebiet von *F* bis *G* wie in allen Platten wieder viel empfindlicher ist. Wir fanden weiter, daß der Fehler bei Grau einfach daher kam, daß das Bogenlicht-Autochromfilter das Grün leicht dämpfte, ohne in einer

R                      G                      B



Figur 16.

Photogramm eines reinen (Gitter-)Spektrums, aufgenommen mit sehr engem Schlitz auf panchromatischer Ilfordplatte mit Chrysoidinfilter.

gewissen Region des Blau eine genügende Schwächung zu bewirken; und endlich gelang es uns ein Filter zu finden das aus einer einfachen Farbe hergestellt ist, nämlich einer hochverdünnten Lösung von Chrysoidin, und das alle grauen und verwandten Farben vollkommen berichtigte.

So erhalten wir nun eine Reproduktion aller unserer Farben in bewundernswerter Genauigkeit, mit Ausnahme von Scharlach, das, obwohl wir ein sehr gutes Zusammenfallen bekommen, noch besser sein würde, wenn wir eine panchromatische Platte von noch größerer Rotempfindlichkeit haben könnten, während sie dieselbe allgemeine Farbempfindlichkeit behält wie die jetzt gebrauchte Ilfordplatte.

Figur 16 zeigt das Photogramm des reinen Gitterspektrums auf der panchromatischen Ilfordplatte mit dem Chrysoidinfilter, während Figur 13 das Photogramm desselben Spektrums darstellt, das mit

meine viel weiteren Schlitz aufgenommen wurde, so daß die Farben sich genau in derselben Ausdehnung überlagern, wie sie es in den Photomikrographien der Einzelspektren (Figur 15) tun; es veranschaulicht wie die praktisch vollkommen gleiche Dichtigkeit über dem ganzen Felde erreicht wurde bei Erfüllung der nötigen Bedingungen.

Keine Kompensation notwendig bei der Aufnahme von Objekten unter variierenden Lichtbedingungen. Ein Punkt von speziellem Interesse, der hervorgehoben werden muß, ist der, daß bei diesem Prozeß — ganz abweichend von anderen Prozessen der Farbphotographie —, obwohl wir ein Farbfilter nur zur Aufnahme des Photogramms und nicht für die Beobachtung brauchen, nichtsdestoweniger die Kompensation des Farbfilters einzig von dem zum Beobachten benutzten Licht abhängt und, wenn dafür korrigiert wird, die Reproduktion des Bildes in wirklichen Farben erfolgt, ganz gleich in welchem Lichte das Objekt photographiert wurde.

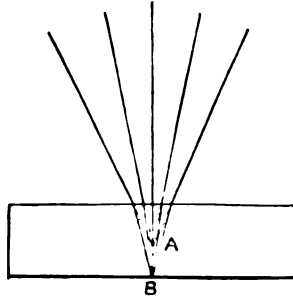
Lichtquellen für die Beobachtung. Als Lichtquelle zur Beobachtung benutzten wir meist Bogen- oder Nernstlicht; Acetylen eignete sich auch gut. Tageslicht und gewöhnliches elektrisches Licht oder auch Auerlicht kann ebenso angewendet werden, doch nur zum Beobachten unter speziellen Bedingungen über die später referiert werden wird.

Platten für Positive. Betreffs der für die Positive zu benutzenden Platten ist nur nötig, daß sie feines Korn haben, möglichst feine Abstufung erlauben und einen guten schwarzen Ton geben. Wir finden, daß die Eastmanschen Schwarzton-Laternenplatten, die wir auf  $\frac{1}{4}$ -Plattengröße geschnitten verwenden, diese Anforderungen vollkommen erfüllen.

### **Justierung und andere Erfordernisse.**

Wirkung des Glases vom Positiv. Wenn wir eine Aufnahme in der Kamera machen, wird das Negativ in üblicher Weise angeordnet — Schicht gegen das Objektiv —, aber das von diesem durch Kontakt abgenommene Positiv muß, um die gleiche Stellung einzunehmen wie das Negativ, mit der Filmseite vom Objektiv abgewendet werden; oder wir würden Rechts und Links des Objektes

vertauschen. Dann passiert das Licht bei der Projektion der Spektra auf das Positiv die Glasplatte, bevor es die Bildebene erreicht und das verursacht eine geringe Fokaldifferenz infolge der Verschieden-



Figur 17

zeigt die Vergrößerung der Fokaldistanz bei Zwischenschaltung einer Glasplatte. Die Strahlen, welche sich in einem Brennpunkt A treffen würden, konvergieren dabei in einem Fokus B.

heit der Brechungsindizes von Luft und Glas (Figur 17). Die Fokaldifferenz als solche würde nicht von Bedeutung sein, wäre sie nicht von einer geringen Änderung der Vergrößerung und damit in der



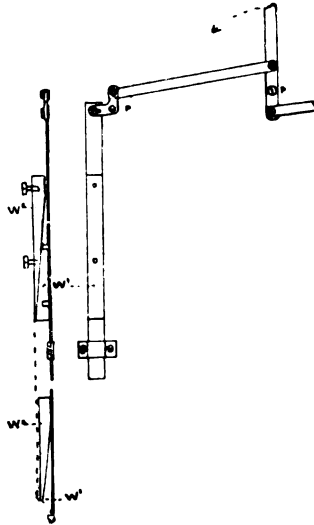
Figur 18.

Beobachtungsrahmen geschlossen.

Zahl der Spektren pro cm begleitet. Gegen solche Differenzen ist der Apparat sehr empfindlich. Angenommen, daß wir eine ebene Oberfläche photographieren, etwa ein Stück gelbes Zeug von 10 cm Größe auf unserem Positiv, und dann 401 Spektra darauf projizieren,



während das Positiv auf dieser Länge nur 400 Spektra aufnehmen kann, so würden wir ein breites Spektrum über die ganze Platte erscheinen sehen.<sup>7)</sup> Die durch die Glasplatten (von ca. 1,5 mm Dicke) verursachte Fokaldifferenz beträgt bis zu 0,5 mm, was zur Entstehung von nahezu einem Spektrum über 10 cm ausreicht. Der Beobachtungsrahmen wird darum etwa 0,5 mm weiter



Figur 19.

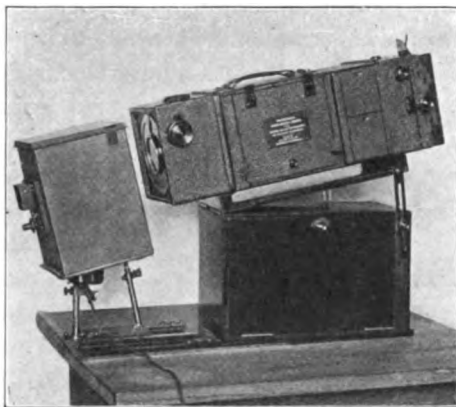
Diagramm des Hebelmechanismus am Beobachtungsschirm —  
linke Seite allein gezeichnet.

W<sup>1</sup> ist ein Keil, der abwärts gegen den Keil W<sup>2</sup> verschoben werden kann, der so befestigt ist, daß er nur nach innen oder außen beweglich ist, und durch eine (nicht gezeichnete) Feder festgehalten wird. P und P<sup>1</sup> sind feste Axen. Man sieht, daß bei Bewegung des Handgriffes in der Pfeilrichtung die beweglichen Keile an den festen Keilen gleiten und so dem mit diesen verbundenen Einstellschirm eine sehr regelmäßige und geringe Einwärts- oder Auswärtsbewegung erteilen. Die ganze Bewegung bei Drehung des Griffes über 80 Grad beträgt nur 0,5 mm.

außen über die Lage der Schichtoberfläche der Platte im Dunkelschieber hinaus fixiert, da aber Positive auf verschieden dickem Glase eine leichte Differenz verursachen können, so ist der Rahmen mit einer Hebeleinrichtung versehen, die einen Gleitkeilapparat betätigt (Figur 18 und 19), durch den Positiv und Mattscheibe auf einen weiteren halben Millimeter nach außen genau adjustiert werden können.<sup>8)</sup> Der Hebel bewegt sich über einer halbkreisförmigen numerierten Skala, so daß nach Wunsch jedes Positiv mit der Zahl markiert werden kann, bei welcher korrekte Zeichnung

eintritt. Hat man Positive auf gleichdicken Platten, so kann der Hebel auf derselben Stelle stehen bleiben.

**Einstellungsvorrichtungen.** Noch zwei andere Einrichtungen sind getroffen worden, beide für den Zweck genauer Superposition über die projizierten Spektra. Erstlich eine Seitenverschiebung, die man dem Positivrahmen durch eine direkt wirkende Mikrometerschraube erteilt und zweitens eine Drehbewegung des Gitters und des optischen Systems, welche mittels einer an der linken Seite der Kamera sitzenden Rändelschraube



Figur 20.

Die Kamera für Beobachtung mit Nernstlicht aufgestellt.

bewirkt wird (Figur 9 und 20). Damit die Erwähnung so vieler Einstellvorrichtungen nicht den Eindruck erwecke, daß es sich um eine ziemlich komplizierte Einrichtung handle, sei hinzugefügt, daß alle Einstellapparate mit einer Skala versehen sind, die jederzeit abgelesen und wieder eingestellt werden kann; aber ganz abgesehen davon ist es nach kurzer Einübung mit der Kamera eine Sache von wenigen Sekunden, richtig einzustellen.

### **Beobachtungsmethoden.**

Wir beobachten unsere Objekte auf dreierlei Weise:

1. Durch direkte Beobachtung des Positivs.
2. Durch Beobachtung des Gitters.
3. Durch Projektion auf einen Schirm.

**Gewöhnliches Beobachtungsverfahren.** Die erste Methode ist die gewöhnlich angewendete. Wir sehen auf das Positiv selbst, während das Gitter mit weißem Licht beleuchtet wird. Dadurch projizieren wir die Spektren auf das Positiv und sehen tatsächlich auf diese Spektren durch das Positiv, das, wie im vorhergehenden auseinandergesetzt, nach Art einer Maske wirkt, die die nicht gewünschten Farben bis zum richtigen Grade abschneidet.

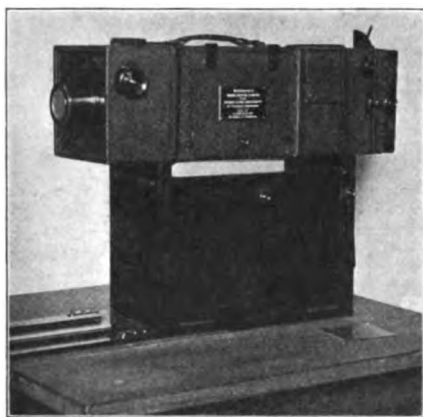
Die Belichtung des Gitters kann auf verschiedenen Wegen geschehen; das Wichtigste ist, daß das Licht es gleichmäßig trifft und so weit als möglich aus derselben Richtung wie zu dem Zeitpunkte, in dem die Exposition gemacht wurde. Bei Anwendung eines künstlichen Lichtes von geringen Dimensionen ist es vorteilhaft es selbst oder sein Bild in dieselbe Position wie das erste Objektiv zu bringen, das, da es unnötig ist, fortgenommen werden kann. Wir gebrauchen gewöhnlich Bogenlicht, und da Bogenlicht natürlich zuviel Wärme mit sich bringt, um nahe an die Kamera gebracht werden zu können, so wird ein Bild von ihm durch das gewöhnliche breite Kondensorsystem für Bogenlicht entworfen, und zwar in annähernd dieselbe Stellung die vorher das Objektiv inne hatte, das fortgenommen wurde. Da indessen der vom Bogenbild gegen die Kondensorlinsen ausgehende Lichtkegel kleiner ist als der, der das Objektiv bei der Aufnahme passiert, wird dies berichtigt durch Aufstellung einer starken Brillenglaskonkavlinse, genau in der Front der Feldlinsen. Diese Konkavlinse hat eine Fassung, die in die Kamera an Stelle des Objektivs geschraubt wird. An der Fassung ist ein Gestell befestigt mit verschiedenen Stücken vollkommen neutral gefärbten Glases von variierenden Tontiefen, die nacheinander eingestellt werden können und dazu dienen, das Licht bis zu dem nötigen Grade abzuschwächen wenn es zu hell ist.

Eine etwas weniger vollkommene Art das Gitter zu beleuchten die uns der Notwendigkeit der Konkav-Brillenglaslinse enthebt, ist einfach die Substitution eines Stückes Mattglas an Stelle des Objektivs und Entwerfen des Bogenbildes darauf (Figur 21).

Bei Anwendung von Nernstlicht werden das Objektiv und eine der Plankonvexfeldlinsen entfernt, die andere Feldlinse bleibt an ihrem Platze. Das Licht selbst wird dann innerhalb 12—15 cm an den Apparat gebracht.

Der Zweck bei der Benutzung nur einer Feldlinse ist der, das Nernstlicht einige Zoll weiter weg von der Kamera zu halten

(Figur 20) als es sonst der Fall wäre, da dann die Bedingung für gleichmäßige Beleuchtung erfüllt ist, daß die Lichtquelle und das zweite oder vergrößernde Objektiv in konjugierten Brennpunkten bezüglich der Feldlinse stehen. Um das Positiv dazu zu bringen, daß es ganz und gar gleichmäßig beleuchtet erscheint und so, daß die Farben auf ihm vollkommen fixiert scheinen, ohne irgendeinen Unterschied von welchem Punkte aus sie gesehen werden, ist der Beobachtungsrahmen der Kamera mit einem feinen Mattglasschirm ausgestattet, gegen den die Positive mit der Filmseite gelegt werden



Figur 21.

Die Kamera für die Beobachtung mit Bogenlicht eingerichtet. Das erste Objektiv ist ersetzt durch einen Mattglasdeckel.

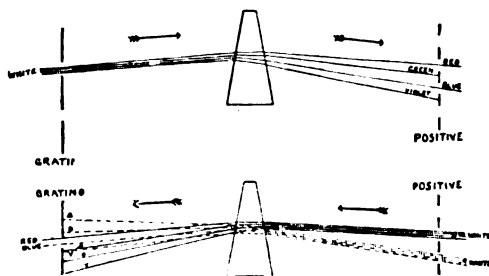
Auf diese Weise kann das Bild unter einem beträchtlichen Winkel auf jede passende Entfernung und von einer Anzahl Personen zugleich beobachtet werden.

Sonderbar genug: auf diesen außerordentlich einfachen Gedanken scheint keiner der anderen Forscher gekommen zu sein, denn wir finden ihn nirgends erwähnt, und Cheron hat sich mit einer großen Plankonvexlinse geholfen, die in Kontakt mit dem Positiv gebracht wurde<sup>9)</sup> und die natürlich das Auge zwang eine bestimmte Stellung einzunehmen, was doch gewiß unbequem ist. Aus demselben Grunde fügte er überdies eine Tuchkappe mit einem Augenloch hinzu.

Was diese Methode des Beobachtens und der Projektion auf einen Schirm betrifft, so möchten wir die Aufmerksamkeit auf einen

sehr bequemen Begleitumstand der Kamera für prismatische Dispersion lenken, das ist, daß die Bilder in der richtigen Stellung erscheinen. Dies kommt natürlich auf Rechnung der doppelten Umkehrung, die infolge der beiden Objektive eintritt. Ferner mag bemerkt werden, daß die Bilder besser im Relief hervortreten als bei Farbrastermethoden der Farbenphotographie.

Miniatur- und Projektionsmethoden. Die zweite Methode des Beobachtens von Bildern sowohl als die Projektionsmethode baut sich auf der Tatsache auf, daß das optische System der Kamera „reversibel“ ist. Das will sagen, daß wir dasselbe Bild in



Figur 22 und 23.

Diagramm zur Illustrierung der „Umkehrbarkeit“ des optischen Systems.

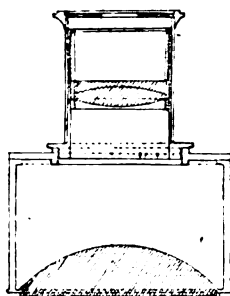
Das obere Diagramm zeigt weißes Licht, das durch das Gitter hindurch gegen ein Positiv geht, welches alle farbigen Strahlen ausschließt, ausgenommen Blau und Rot. — Das untere Diagramm zeigt, daß, wenn weißes Licht durch dasselbe Positiv gegen das Gitter zu hindurchgeht, das letztere alle Strahlen außer den roten und blauen ausschließt.

Farben präzise auf der Fläche des Gitters hervorbringen können, ob der Gegenstand nun auf dem gewöhnlichen Wege durch das erste Objektiv darauf projiziert wird, oder ob wir den Prozeß umkehren und das Licht vom anderen Ende der Kamera aus auf das Gitter projizieren, so, daß es zuerst das Positiv, das Prisma und das zweite Objektiv passiert.

Analysen von Bildern die nach verschiedenen Methoden beobachtet wurden. Es besteht jedoch zwischen der ersten und der zweiten Methode ein Unterschied, indem nämlich, wenn das farbige Bild auf dem Positiv gebildet wird, die Spektralfarben voneinander getrennt sind, da vermöge ihrer engen Nebeneinanderstellung optische Fusion entsteht (Figur 22); während, wenn das Bild auf das Gitter projiziert wird, die verschiedenen Farben

des Spektrums, die jede einzelne Schattierung bilden, alle auf denselben Fleck fallenden wieder vereinigt werden. Figur 23 zeigt wie Purpur aus den blauen und roten Strahlen gebildet wird, die von ihren respektiven Positionen auf dem Positiv ausgehen. Der sichtbare Effekt ist natürlich der gleiche.

**Methoden zur Beobachtung von Miniaturbildern.** Die zweite Beobachtungsmethode besteht daher in der Beobachtung des auf der Fläche des Gitters selbst gebildeten Bildes. Wir können das Miniaturbild auf dem Gitter sehen, wenn wir Objektiv und Feldlinsen entfernen, wir können es ebenso, etwas vergrößert, sehen,



Figur 24.

Beobachtungsookular zur Untersuchung von Bildern, die auf dem Linienschirm gebildet werden.

wenn wir das Objektiv wegnehmen und die Feldlinsen als Vergrößerungsglas benutzen, und ferner stark vergrößert, wenn wir beide Feldlinsen in ihrer Stellung lassen und unser Auge an letzteres anlegen.

Der bequemste Weg aber ist der Gebrauch eines speziellen Ramsdenschen Okulars (Figur 24). Dieses wird nach Entfernung der für gewöhnlich benutzten Feldlinsen und des Objektivs eingeschaltet.

Bei der Beobachtung mit dieser Methode ist das Bild auf der Fläche des Gitters umgekehrt, so daß die Kamera mit der Oberseite nach unten aufgestellt werden muß.

Die Okularmethode der Beobachtung ist im ganzen keine so angenehme Art die Bilder zu sehen wie die gewöhnliche Methode der Beobachtung des Positivs, aber sie hat einen sehr großen Vorzug und das ist der, daß sie das Prüfen der Bilder mittels gewöhnlichen

Tageslichts oder irgendwelchen entsprechend schwachen künstlichen Lichtes (Figur 25) ermöglicht, da dies vollkommen genügt, um gut belichtete Bilder zu liefern.

Methode des Beobachtens bei Tageslicht. Es ist bequem die Kamera auf einem Kippgestell zu haben und bei der Benutzung von Tageslicht das Licht auf das Positiv mittels eines Planspiegels zu reflektieren; bei künstlicher Beleuchtung muß das Licht einige Zoll vom Positiv entfernt placiert werden.

Projizierung des Bildes. Bei der Projektionsmethode der Beobachtung drehen wir die Kamera einfach herum (lassen sie aber



Figur 25.

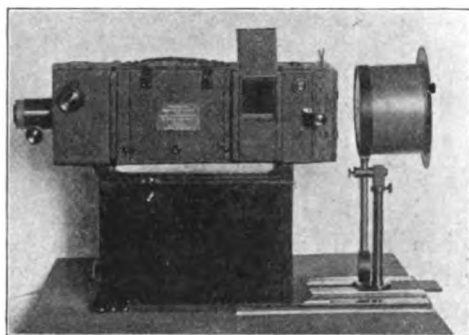
Mikrospektral-Kamera auf Kippstativ für Beobachtung bei Tageslicht mit speziellem Beobachtungsookular an Stelle des Objektives. Die Kamera ist für Beobachtung vertikaler Bilder aufgestellt.

in aufrechter Stellung gerade wie bei der gewöhnlichen Beobachtungsmethode) und projizieren sodann das Bild in der Gitterebene auf einen Schirm mit Hilfe des Frontobjektivs (Figur 26).

Zur Projizierung von Bildern ist das Bogenlicht unerlässlich in Anbetracht des durch das Gitter und die vielen Glasoberflächen verursachten Lichtverlustes. Das Abblenden von Objektiv und Prisma hat glücklicherweise keinen allzugroßen Lichtverlust zur Folge, da das optische System so eingerichtet werden kann, daß ein Bild des Kraters des Bogens auf die effektive Öffnung des Objektivs geworfen wird, und das Bild, das klein ist, durch die wirksame Öffnung der Blenden hindurchgeht. Zu diesem Zwecke wird eine Kondensorlinse angewendet von etwas größerer Brennweite als die Distanz des Objektivs vom Positiv beträgt, das ist 28—30 cm Brennweite, und von hinreichend großem Durchmesser (14—15 cm)

um das Positiv völlig zu bedecken. Es wird unmittelbar hinter dem Positiv aufgestellt, gerade wie bei einer gewöhnlichen Laternenprojektionseinrichtung, und es ist dafür gesorgt, daß man durch ein (zu diesem Zwecke angebrachtes) kleines Fenster in der Kamera (Figur 26) beobachten kann, daß das Bild des Bogens genau auf die Öffnung der Außenblende projiziert und darauf gehalten werden kann.

Größe der projizierten Bilder. Wir finden, daß wir auf diese Art Bilder bis zu ungefähr 1 m Durchmesser auf einen ge-



Figur 26.

Kamera in der Stellung für die Projizierung, zeigt die spezielle Kondensorlinse und das kleine, unbedeckte Fenster in der Kamera für Zentrierung des Bogens auf das zweite Objektiv.

wöhnlichen Laternenschirm projizieren können, was für Demonstrationen vor einem kleinen Zuhörerkreise genügt. Um größere Bilder zu bekommen, müssen wir einen Schirm mit Metalloberfläche benutzen, wie der Lehmannsche „Aluminiumpulverschirm“ von der Firma Carl Zeiß. Mit ihm können Bilder bis zu 3 m Durchmesser und mehr projiziert werden, doch hängt bei diesem Schirm der Helligkeitsgrad von der Stellung der Beobachter ab, indem die Belichtung nämlich ihre Wirksamkeit verliert wenn das Bild unter einem zu großen Winkel beobachtet wird.

Das Bild entsteht, wie wir schon erwähnten, aus Linien in den wirklichen Farben des Bildes, die durch dreimal so breite dunkle Linien voneinander getrennt sind. Aus passender Entfernung beobachtet, fließen die Linien ineinander und sind nicht einzeln zu



unterscheiden. Selbst wenn aus geringerer als normaler Distanz beobachtet wird, so kann ein Auftreten von getrennten Linien leicht dadurch verhindert werden, daß das Bild ganz wenig unscharf auf den Schirm geworfen wird, ohne daß dies der Qualität des Bildes merklich Eintrag tut.

### **Über Exposition und Entwicklung.**

Mit unserer gegenwärtigen Kamera und bei Anwendung panchromatischer Ilfordplatten finden wir, daß wir korrekte Resultate bekommen wenn wir als Basis für die Exposition im Sommer-sonnenlicht 25—30 Sekunden für gewöhnliche Freilichtgegenstände annehmen. Bei Beurteilung der Exposition ist es das beste, sämtliche weiße Objekte zu vernachlässigen — weiß ist gezwungen als weiß zu erscheinen — und jede kleinste Überexposition bedeutet nur einen gewissen Detailverlust im Bilde. Es ist indessen von der größten Wichtigkeit farbige Objekte nicht überzuexponieren, da daraus nicht allein Detailverlust, sondern auch Fälschungen und Farbenverlust entstehen. Leichter Überexposition kann durch Gebrauch von Farmers Abschwächer abgeholfen werden, doch leidet die Treue der Farbenwiedergabe bis zu einem gewissen Grade. Mäßige Unterexposition andererseits scheint nur die Farben zu verdunkeln, ohne die Treue des Tones zu beeinträchtigen, und kann sehr erfolgreich durch Verstärkung ausgeglichen werden, zu welchem Zwecke wir Agfaverstärker angewendet haben. Im ganzen ist es daher vorzuziehen, lieber mit Unter- als mit Überexposition zu arbeiten. Dünne Negative mit viel Detail geben unzweifelhaft die besten Resultate. Wir gebrauchten ursprünglich zum Entwickeln Metochinon und erhielten damit sehr hübsche Resultate. Trotzdem haben wir seit einiger Zeit diesen Entwickler durch Rodinal ersetzt wegen der Bequemlichkeit den gewünschten Typ des Negativs durch Veränderung der Konzentration lediglich durch Wasserzusatz zu erhalten. Für gewöhnliche Gegenstände und korrekte Expositionen nehmen wir 1 Teil Rodinal auf 30 Teile Wasser und lassen 6 Minuten bei 15° C entwickeln.

Da korrekte Farbwiedergabe ein dünnes, weiches Negativ erfordert, ist es absolut nötig von ihm ein kräftiges schwarzweißes Positiv zu erhalten. Der genaue Grad der gewünschten Dichte variiert natürlich je nach der Art der Lichtquelle und der Beobach-

tungsmethode. Bei Gebrauch von Bogenlicht und dem Beobachten des Bildes auf dem gewöhnlichen Wege an der Rückseite der Kamera muß man ein Positiv mit sehr dichtem Schwarz haben, um das starke Licht wirksam auszuschalten. Andererseits ist ein Positiv von geringerer Dichte von Vorteil bei Benutzung einer schwächeren Lichtquelle oder bei Projektionen. Wenn das Positiv für die Lichtquelle zu schwach ist, ist das Resultat, daß das ganze Bild durch Hinzukommen von weißem Licht abgeschwächt — dies kann jedoch natürlich korrigiert werden durch Einschiebung eines neutralgefärbten Glases von der nötigen Stärke zwischen die Lichtquelle und die Kamera. Die Positive sollen nicht überexponiert werden, weil die Resultate sonst flau ausfallen. Wir fanden, daß die „Royal Standard Black Tone Lantern Plates“, wie sie von Kodak geliefert werden — entwickelt mit einer starken Rodinallösung — 1 Teil auf 15 Teile Wasser oder auch in manchen Fällen 1 Teil auf 10 Teile Wasser — ausgezeichnete Resultate ergaben. Wir haben auch Hydrochinon oder Metochinon mit gleich gutem Erfolge gebraucht.

### **Telephotographie und Photomikrographie.**

Das optische System der Kamera für prismatische Dispersion läßt sich in mäßigem Umfange speziell für Telephotographie anwenden, denn unter allen Umständen besteht es aus einem Objektiv zur Hervorbringung eines kleinen Bildes auf dem Gitter und einem anderen Objektiv, das das Bild auf dem Schirm vergrößert. So, wie es gewöhnlich gebraucht wird, ist die Brennweite der beiden Objektive annähernd dieselbe, d. h. gegen 75 mm. Wenn wir aber das erste Objektiv durch ein anderes mit längerer Brennweite ersetzen, z. B. von 150 mm, und eine passende Feldlinse benutzen, verdoppeln wir die Größe der photographierten Objekte ohne jeden anderen Eingriff in die Kamera, als Ausziehen des Objektivs, auf weitere 75 mm.

Ein anderer einfacher Weg die Größe entfernter Objekte auf dem Bilde zu erhöhen ist die Anwendung von Supplementarlinsen an der Stirnseite des Objektivs — bei Gebrauch einer Konkavlinse von 28 cm; in der Front der 75 mm-Linse erzielen wir eine Vergrößerung von 30%. Die Kamera kann auch in Verbindung mit dem Mikroskop für Photomikrographie benutzt werden.

Was die Photomikrographie anlangt, so ist es evident, daß die Methode der prismatischen Dispersion ebenso wie alle Farbrastermethoden der Farbenphotographie nicht geeignet sind für Arbeiten, welche die feinste Definition individueller Elemente nötig machen. Ihre Nützlichkeit zeigt sich hauptsächlich bei bunten Objekten oder bei Objekten, die mit Rheinbergs Colour-Illumination belichtet sind,<sup>10)</sup> kurz, bei Objekten, wo Farbendifferenzen eine Hauptrolle spielen. Sie sind daher auch ein hervorragendes Mittel zur Wiedergabe von Effekten des polarisierten Lichtes.

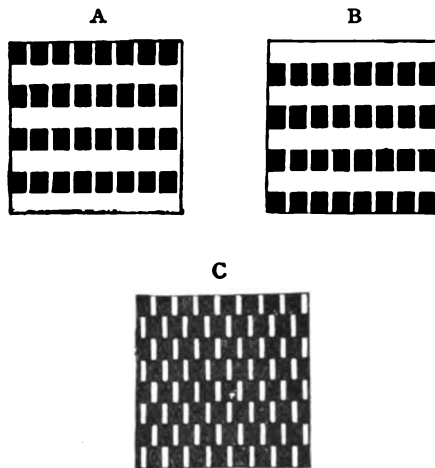
Dies ist alles was in bezug auf die Photomikrographie bis jetzt ausgesagt werden kann, da eine genügende Versuchsreihe in dieser Richtung noch nicht ausgeführt wurde.

### **Mögliche Weiterentwicklung.**

In der Vorrede dieser Arbeit wurde schon darauf hingewiesen, daß, obwohl die Methode der prismatischen Dispersion für Farbenphotographie nun bis zum Stadium eines praktisch ausführbaren Vorganges geführt worden ist, der ausgezeichnete Resultate ergibt, doch noch weitere Verbesserungen zu erstreben sind, wenn die Probleme, die damit in Beziehung stehen, von Mathematikern und von Verfertigern optischer Instrumente aufgegriffen werden. Ich will kurz andeuten, in welcher Richtung solche Verbesserungen liegen müssen. In erster Linie müßte es möglich sein die Zahl der Oberflächen, durch die das Licht hindurchgeht, erheblich zu reduzieren und eine Oberfläche zu erhalten, die mit scharf eingestellten Spektren bedeckt ist, ohne daß die Linien so weit abgeblendet werden. Bei der für uns hergestellten Kamera fanden wir es für notwendig, mit gut korrigierten Linsen zu beginnen, dann führten wir Astigmatismus und Faßverzerrung und andere Aberrationen ein, infolge des Einschlebens von Prismen und Feldlinsen, und endlich mußten wir diese Aberrationen so weit als möglich korrigieren. Aber es müßte möglich sein an erster Stelle einfachere Objektive zu benutzen, vielleicht vom Landschaftstyp, und diese sofort für die durch das Prisma hervorgebrachten Aberrationen zu korrigieren. Zweitens könnte das Prisma vielleicht in zwei Teile zerlegt werden, der eine gerade vor, der andere gerade hinter dem vergrößernden Objektiv, was eine symmetrischere Konstruktion als die gegenwärtige bedeuten würde; das Prisma sollte weiter gebogene Oberflächen haben um

Fehler zu korrigieren. Wenn das optische System in dieser Richtung entsprechend verbessert würde, würde die zur Exponierung des Negativs nötige Zeit sehr stark verkürzt werden.

Natürlich würde dem Prozeß, zugleich mit manchem anderen, ein fernerer Vorzug dann entstehen, wenn die Empfindlichkeit von sensibilisierten Platten im allgemeinen zu erhöhen wäre. Auch würde es von Vorteil sein, wenn man Platten erhalten könnte die eine etwas größere Rotempfindlichkeit besäßen als es gegenwärtig der Fall ist, jedoch ohne allgemeinen Empfindlichkeitsverlust und ohne



Figur 27.

A und B. Linien-Raster, vertikal und horizontal liniert zur Hervorbringung rechtwinkliger Felder. C. Punktschirm, erzeugt durch die gegenseitige Verklittung von A und B.

ihre gegenwärtige Farbempfindlichkeit für den Rest des Spektrums zu beeinträchtigen.

Zuletzt möchte ich auf die Möglichkeit hinweisen, die Farbenphotographien durch Zerlegen der resultierenden Farblinien in Punkte zu verbessern. Wenn das Gitter, auf dem das Bild durch das erste Objektiv hervorgebracht wird, statt aus Linien (wie in Figur 6), die in Spektra ausgezogen sind, aus Punkten bestände (wie in Figur 27 C), die ebenfalls in Spektra ausgezogen wurden, so würden wir dieses Resultat bekommen. Mit diesem Ziele vor Augen sind wir selbst bestrebt ein solches Punktgitter zu finden. Die gewöhnlich angewendeten Gitter werden so durch Einschneiden in einen opaken, schwarzen Film hergestellt. Folglich, wenn zwei solche Gitter mit

hellen Linien versehen würden die auf ihm quer über der anderen Linienierung angeordnet sind (Figur 27 A und B), würde es möglich sein die beiden Gitter Oberseite gegen Oberseite zu verkitten, um das in Figur 27 C gezeigte Resultat zu erhalten. Die Schwierigkeit liegt darin, daß natürlich während der Verkittung auf genaue Adjustierung geachtet werden muß wegen der mikroskopischen Dimensionen der Linien und Punkte — gegen 150 pro linearen Zentimeter.

### Anmerkungen.

- 1) Comptes Rendus, 30. Juli 1906. — Siehe auch „Nature“, 30. August 1906.
- 2) „Perfectionnements au procédé par dispersion spectrale.“ La Photographie des Couleurs 1907. S. 82—87.
- 3) „Appareil pour le procédé par dispersion prismatique.“ La Photographie des Couleurs 1907. S. 161—164.
- 4) Bei gewöhnlicher von Linsen verursachter Faßverzerrung geht die Krümmung der Linien in entgegengesetzter Richtung auf beiden Hälften des Feldes; aber da das Prisma in dieser Beziehung wirkt, als ob es nur die Hälfte einer Konvexlinse wäre, liegt die Linienkrümmung über das ganze Feld in derselben Richtung. Es ist dies derselbe Effekt wie er in den meisten Spektralphotogrammen, die mit einem Spektroskop mit gewöhnlichem Prisma aufgenommen sind, beobachtet wird.
- 5) Hierbei mag bemerkt werden, daß ein Gitter, wenn es in der Ebene eines eingestellten Bildes irgendeines Objektes liegt und dieses durch ein anderes Objektiv vergrößert wird, keine Diffraktion des ersten Objektes verursacht. Diese Tatsache ist wohlbekannt und bewiesen, aber es erscheint nicht unnütz auf sie hinzuweisen, weil wir in Besprechungen verschiedentlich erfahren haben, daß die Meinung vorherrscht, es seien mit dem Gebrauch von Gittern oder feinen Liniensystemen Diffraktionseffekte stets verbunden — zweifellos weil sie für diesen Zweck zufällig oft angewendet werden.
- 6) Es wurde deshalb nur in der gleichen Weise angewendet wie bei der gewöhnlichen orthochromatischen Photographie ein Kompensationsfilter gebraucht wird und sollte nicht mit den Zielen verfolgen, für welche bei anderen Methoden der Farbphotographie Farbschirme oder Farbkörperchen dienen.
- 7) Dies ist ein sehr hübscher Weg zur Herstellung eines breiten Spektrums aus Hunderten von schmalen.
- 8) Diese sinnreiche Einrichtung wurde von unserm Instrumentenmacher Mr. A. B. Allen, London WC., 20 Endellstreet, angegeben.
- 9) Cheron, Photographie des Couleurs 1907, S. 82—87.
- 10) Journ. Roy. Micr. Soc. August 1896 und April 1899.

---

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

# **Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie**

---

XII. Band.

1913.

Heft 12.

---

## **Theoretische und experimentelle Untersuchung benachbarter Kernschatten sowie übereinandergreifender Halbschatten und Zer- streuungskreise.**

Von

Dr. H. Paschen, Bochum.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg. Auszug aus der  
Inauguraldissertation.<sup>1)</sup>

Mit 29 Figuren im Text und 1 Tafel.

### **A. Allgemeine Beschreibung der Erscheinungen und Ver- suchsanordnung zu ihrer Erzeugung.**

#### **I. Einleitung.**

Herr J. Petri<sup>2)</sup> teilte vor einigen Jahren eine Erscheinung mit, die er bei der Herstellung von Radiumphotographien beobachtet hatte. Er setzte einige Münzen, Magnete u. dergl., die er auf eine photographische Platte gelegt hatte, der Bestrahlung von 10 mg Radiumbromid aus. Die so erhaltenen Schattenbilder zeigten an denjenigen Stellen, wo zwei Schattenbegrenzungen einander sehr nahe kamen, Spitzen, bzw. Brücken, deren Zustandekommen Herr Petri näher diskutiert. Auf diese Arbeit nimmt eine bald darauf erschienene Abhandlung des Herrn U. Behn<sup>3)</sup> Bezug. Derselbe bezeichnet die Erklärung des Herrn Petri als unwahrscheinlich. Er sieht die Erklärung für das Zustandekommen der Erscheinung vielmehr einfach in der Übereinanderlagerung von Halbschatten, bei der bekanntlich Spitzen und Brücken entstehen, die z. B., wie Herr Behn erwähnt, von Herrn E. Warburg in der Experimentalvorlesung gezeigt werden.<sup>4)</sup> Herr Behn geht in seiner Abhandlung kurz auf die Erscheinung der Übereinanderlagerung von Halbschatten ein. Es ist danach noch zu unterscheiden, ob die schattenwerfenden Körper gleichen oder verschiedenen Abstand von dem Schirm besitzen, auf dem die Schatten aufgefangen werden, d. h. ob die Halbschatten gleich oder verschieden breit sind. Sind die Halb-

schatten gleich breit, so wachsen bei ihrer Übereinanderlagerung die Spitzen auf beiden Seiten gleichzeitig hervor und gehen schließlich in Brücken über. Sind dagegen die Halbschatten verschieden breit, so wächst zunächst nur von derjenigen Seite eine Spitze hervor, welche den schmälern Halbschatten besitzt, welche also dem näher am Schirm befindlichen Körper entspricht. Erst später wächst ihr von der anderen Seite eine Spitze entgegen, bis schließlich beide wieder in eine Brücke übergehen.

Auch subjektiv kann man die Erscheinung dadurch beobachten, daß man Daumen und Zeigefinger dicht vors Auge hält und sie nur langsam einander nähert. Auch bei dieser subjektiven Darstellung beginnt die Spitzenbildung von beiden Seiten gleichzeitig, wenn die hier auf der Netzhaut des Auges entworfenen Halbschatten gleich breit sind, während sie auf der Seite mit dem schmälern Halbschatten, das ist jetzt auf der Seite des weiter entfernten Fingers, beginnt, wenn sie verschieden breit sind.

Herr Behn deutet noch kurz die Erklärung dieser Spitzen und Brücken an. Er versucht sie dadurch anschaulich zu machen, daß er zwei künstliche Halbschatten, in denen die Helligkeit diskontinuierlich abgestuft ist, einander nähert.

Meine Aufgabe bestand nun darin, die Erscheinung der Übereinanderlagerung von Halbschatten eingehender zu untersuchen und die Art der entstehenden Gebilde auf mathematischem Wege zu erklären.

## II. Beschreibung der Versuchsanordnung.

Zu dem Zweck war es zunächst erforderlich, auf experimentellem Wege die Erscheinung näher zu studieren. Die Versuchsanordnung wollen wir im folgenden kurz beschreiben.

Hauptbedingung für eine gute Darstellung der Erscheinung sind gut ausgebildete Halbschatten. Als geeignete Lichtquelle erwies sich eine künstlich beleuchtete Mattscheibe. Durch Diaphragmen aus schwarzem Papier, die man vor die Mattscheibe setzt, kann man der leuchtenden Fläche jede beliebige Gestalt erteilen. Die schattenwerfenden Körper stellten wir in der Weise her, daß wir aus Pappkarton die geeigneten Figuren ausschneiden, die wir an dazu hergerichteten Stativen befestigten. Als Schirm benutzten wir entweder eine weiße Wand oder besser eine Mattscheibe, welche wir von der Rückseite her betrachteten. Zum Photographieren der Erscheinungen

ist letztere Anordnung sehr geeignet. An Stelle der Mattscheibe kann man auch gut gefettetes oder sehr dünnes Papier verwenden.

Man stellt nun zunächst den Schirm parallel zur leuchtenden Fläche auf. Die schattenwerfenden Körper werden alsdann zwischen leuchtender Fläche und Schirm in der Nähe des letzteren und parallel zu ihm so aufgestellt, daß gut sichtbare Halbschatten entstehen.

### **III. Allgemeine Bemerkungen über Schattenerscheinungen.**

Bevor wir an die Beschreibung der eigentlichen Erscheinungen herantreten, wollen wir einige Bemerkungen vorausschicken, die sich auf Schattenerscheinungen im allgemeinen beziehen.

Wenn wir ein Schattengebilde betrachten, so nimmt das Auge, trotzdem die Intensität überall stetig verläuft, doch eine ziemlich scharfe Trennungslinie zwischen Helligkeit und Dunkelheit wahr. Wir können in diesem Sinne von einer Begrenzung und einer Gestalt des Schattens überhaupt sprechen. H. Seeliger<sup>5)</sup> hat in seinen Untersuchungen über die scheinbare Vergrößerung des Erdschattens bei Mondfinsternissen zuerst auf das Wesen und die Bedeutung dieser scheinbaren Trennungslinie aufmerksam gemacht. Er stellte sich die Frage: Unter welchen Umständen vermag das Auge bei beliebig gegebener Helligkeitsverteilung eine Trennungslinie wahrzunehmen, die hellere von dunkleren Partien trennt, die sich also in diesem Sinne als Schattengrenze darstellt? Es kommen jedoch nach seinen Untersuchungen für das Zustandekommen derselben so verschiedenartige Umstände in Betracht, daß es schwer ist, allgemein gültige Kriterien aufzustellen. Es möge nur an dieser Stelle erwähnt werden, daß die für den Erdschatten von ihm berechnete Helligkeitsverteilung in der Tat die subjektive „Schattengrenze“ an der bei Mondfinsternissen beobachteten Stelle ergibt.

Wir sehen ferner, daß der Schatten an seiner Grenze merklich dunkler erscheint, als an den weiter von der Grenze entfernten Stellen. Es tritt ein dunkles Band in der Nähe der scheinbaren Trennungslinie auf. Die umgekehrte Erscheinung läßt sich an der äußersten Grenze der vollen Helligkeit beobachten, wo dieselbe tatsächlich in unmerklicher Abstufung in den Halbschatten übergeht. Es tritt an dieser Stelle ein heller Saum auf, welcher als glänzende Lichtlinie den äußeren Rand des Halbschattens umgibt.

Diese lichten und dunklen Säume hat man vielfach beschrieben. Auch Seeliger erwähnt sie in seiner oben (S. 411) angegebenen Ab-



handlung. Ihr Auftreten erklärt sich, wie A. v. Obermayer im Ederschen photographischen Jahrbuch von 1900 hervorhebt, als die Folge eines von E. Mach nachgewiesenen physiologischen Gesetzes. Mach<sup>6)</sup> gelangte nämlich auf Grund von Versuchen, die er mit rotierenden Scheiben anstellte, zu folgendem Ergebnis: Überall dort, wo die Lichtkurve einen Knick oder eine knickähnliche scharfe Krümmung hat, erscheint die Stelle heller oder dunkler als die Umgebung. Heller ist die Stelle, wenn die Knickung gegen die Abszissenachse konkav, dunkler, wenn die Knickung gegen die Abszissenachse konvex ist. Mach hat (l. c.) für die Stärke  $e$  der subjektiven Empfindung bei einer Belichtungsintensität  $i$  den folgenden Ausdruck angegeben:

$$e = a \cdot \lg \left( \frac{i}{b} \pm k \frac{\left( \frac{d^2 i}{dx^2} \right)^2}{i} \right),$$

worin  $a$  und  $b$  die sog. Fechnerschen Konstanten,  $k$  eine von Mach hinzugefügte Konstante ist. Das obere Zeichen ist bei konkaver Krümmung, das untere bei konvexer Krümmung zu nehmen. Hiernach ist der zweite Differentialquotient der Belichtungsintensität nach der Koordinate, d. h. also der Grad der Krümmung der Intensitätskurve, für die Stärke der subjektiven Empfindung an der betreffenden Stelle entscheidend. Da nun die Lichtkurve beim Übergang vom Kernschatten zum Halbschatten konvex und beim Übergang vom Halbschatten zur vollbeleuchteten Fläche konkav ist, tritt an diesen Stellen ein dunkler, bzw. lichter Saum auf. Diese Säume sind also rein subjektiver Natur. Man muß von dieser Erscheinung der Machschen Streifen das Auftreten der scheinbaren Seeliger-schen Schattengrenze wohl unterscheiden, von der wir S. 411 oben gesprochen haben. Man kann die Machschen Streifen auch photographieren. Besonders gut gelungen ist z. B. eine von Obermayer hergestellte und reproduzierte Photographie in dem schon erwähnten Ederschen Jahrbuch von 1900. Daß die Streifen auch dann nur subjektiv sind, erkennt man ohne weiteres durch Abdecken der Ränder.

Außer den oben erwähnten Erscheinungen kommt vor allen Dingen die Kontrastwirkung in Betracht. Z. B. gehört hierher die Abtönung, welche man in jeder einzelnen der aneinanderstoßenden Stufen eines photographischen Papiere oder einer photographischen Platte wahrzunehmen glaubt, die unter einem Papierskalenphotometer exponiert wurden. Jede in sich gleiche Stufe erscheint auf der

Seite der nächst dunkleren heller, auf der Seite der nächst helleren dunkler, mit einem allmählichen Übergang dazwischen.<sup>7)</sup>

Man sieht aus dem Gesagten, daß die Erscheinungen nicht immer den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, sondern daß diese durch physiologische Einflüsse modifiziert werden. Letztere können unter Umständen das Urteil in der Abschätzung von Helligkeiten stark täuschen. Wir haben diesen Umstand bei unseren Betrachtungen zu berücksichtigen.

#### **IV. Übereinanderlagerung von Schatten, welche direkt auf einem Schirm aufgefangen werden.**

Haben wir zwei Gegenstände, von denen die leuchtende Fläche auf dem Schirm Schatten entwirft, und nähern wir die Gegenstände einander soweit, daß die Halbschatten sich überdecken, so entstehen auf diese Weise eigenartige Schattengebilde, deren Gestalt von der der ursprünglichen oft wesentlich abweicht. Die Abweichungen können sehr verschiedener Art sein.

Es sind zunächst zwei Hauptfälle zu unterscheiden, je nachdem nur eine leuchtende Fläche oder mehrere getrennte leuchtende Flächen vorhanden sind.

##### **a) Vorhandensein nur einer leuchtenden Fläche.**

Wir haben uns hier auf zwei Fälle beschränkt, erstens den, daß die leuchtende Fläche die Gestalt eines Kreises, sodann den, daß sie die Gestalt eines geraden, schmalen, horizontal gelegenen Bandes besaß.

Die Schatten wurden entworfen von ebenen Flächenstücken, die entweder beide Kreisgestalt besaßen oder von denen das eine kreisförmig, das andere geradlinig begrenzt war. Die Flächen waren in gleicher Höhe aufgestellt, die gerade Kante besaß dabei immer eine senkrechte Lage.

##### **1. Die leuchtende Fläche besitzt die Gestalt eines Kreises.**

(Vgl. hierzu Tafel IV, Fig. 1 u. 2.)

Die schattenwerfenden Flächen lagen zunächst in einer Ebene. Näherten wir sie in diesem Fall einander, so trat an denjenigen Stellen, wo die Halbschatten sich überdeckten, eine Veränderung in der Gestalt der Schattenbegrenzung ein. Es bildeten sich gleichzeitig auf beiden Seiten spitzenartige Vorwölbungen, die allmählich

weiter hervorwuchsen und schließlich in eine regelrechte Brücke übergingen, die die beiden bisher getrennt gewesenen Schattengebiete miteinander verband. Anders gestaltete sich die Erscheinung, wenn die beiden schattenwerfenden Flächen verschieden weit vom Schirm entfernt waren. In diesem Fall erfuhr zunächst nur die Gestalt desjenigen Schattens eine Veränderung, der der näher am Schirm befindlichen Fläche entsprach. Es bildete sich auf dieser Seite zunächst eine spitzenartige Vorwölbung, die übrigens um so stumpfer sich gestaltete, je größer der Abstand der beiden schattenwerfenden Flächen in der Richtung Lampe-Schirm, d. h. ihr senkrechter Abstand war. Erst später trat dieselbe Erscheinung auch auf der anderen Seite ein. Beide Spitzen wuchsen alsdann einander entgegen, bis sie schließlich wieder in eine Brücke übergingen. Ein prinzipieller Unterschied bei Verwendung zweier Kreise oder eines Kreises und einer geraden Kante als schattenwerfender Flächen war nicht vorhanden.

2. Die leuchtende Fläche besitzt die Gestalt eines geraden, schmalen, horizontal gelegenen Bandes.

(Vgl. hierzu Tafel IV, Fig. 3—5.)

Näherten wir die schattenwerfenden Flächen einander, so bemerkten wir, wenn sie gleichweit vom Schirm entfernt waren, nichts von dem Herauswachsen einer Spitze, dagegen bildete sich sogleich eine Brücke in Gestalt eines geraden schmalen Streifens, der beide Schatten miteinander verband und mit wachsender Annäherung der schattenwerfenden Flächen an Dicke zunahm. Waren letztere verschieden weit vom Schirm entfernt, so bemerkten wir, wenn wir sie übereinander schoben, daß von derjenigen Seite, die der näher am Schirm befindlichen Fläche entsprach, eine Vorwölbung hervorwuchs. Die Vorwölbung war hinsichtlich ihrer Gestalt einer Parabel außerordentlich ähnlich. Diese Parabel war um so weiter geöffnet, je größer der senkrechte Abstand der schattenwerfenden Flächen war. Mit wachsender Annäherung der letzteren wuchs die Parabel immer mehr hervor, ohne dabei im mindesten ihre Gestalt zu verändern. Sie wurde nur parallel mit sich nach der anderen Seite hin verschoben. Sie ging schließlich in den anderen Schatten über, ohne daß ihr von dieser Seite ein ähnliches Gebilde entgegenwuchs. Es entstand so wieder eine Brücke, deren Begrenzungslinien eben jener Parabel angehörten. Bei dem Heraus-

wachsen der Parabel konnte man noch eine interessante Beobachtung machen. Der Halbschatten des anderen Gegenstandes schien sozusagen davor zurückzuweichen. Er schien entsprechend der Gestalt der Parabel eingebuchtet. Diese Erscheinung ist jedoch nur physiologischer Natur. Sie erklärt sich durch das Auftreten der hellen Machschen Linie.

#### b) Vorhandensein mehrerer leuchtender Flächen.

(Vgl. hierzu Tafel IV, Fig. 6 u. 7.)

Praktisch ließ sich dieser Fall einfach in der Weise verwirklichen, daß wir Pappkartons mit mehreren Öffnungen herstellten, die wir alsdann als Diaphragmen vor die durch die Projektionslampe beleuchtete Mattscheibe setzten. Wir konnten uns auf diese Weise beliebig viele, beliebig begrenzte leuchtende Flächen herstellen. Wir haben uns ausschließlich mit dem Fall beschäftigt, daß alle leuchtenden Flächen in einer und derselben Ebene lagen. Wir wählten zunächst zwei getrennte leuchtende Flächen. Sie besaßen die Gestalt zweier gleich großer Kreise, deren Mittelpunkte in gleicher Höhe gelegen waren. Näherten wir nun die beiden schattenwerfenden Flächen einander, so bemerkten wir zunächst keine Veränderung in der Gestalt der ursprünglichen Schatten, keine Spitzen- und Brückenbildungen. Dagegen entstand zwischen den beiden Schattengebieten ein isoliert gelegenes neues Schattengebiet, eine „Insel“. Diese Insel besaß die Gestalt eines Zweiecks, welches von Kreisbögen begrenzt war, wenn beide schattenwerfenden Flächen Kreise waren, welches dagegen von einem Kreisbogen und einer Geraden begrenzt war, wenn wir als schattenwerfende Flächen neben einem Kreise eine gerade Kante benutzten. Mit wachsender Annäherung der beiden schattenwerfenden Flächen wurde diese Insel immer größer. War sie so groß geworden, daß sich ihre Berandung den zu beiden Seiten gelegenen Schattengebieten bis auf eine sehr geringe Entfernung genähert hatte, so entstanden zwischen diesen letzteren und der Insel dieselben Erscheinungen, die wir früher beim Vorhandensein nur einer leuchtenden Kreisfläche erhalten haben. Es bildeten sich Spitzen, die schließlich in Brücken übergingen. Es waren hier jedoch wieder zwei Fälle zu unterscheiden. Befanden sich die schattenwerfenden Flächen gleichweit vom Schirm entfernt, so waren die Zwischenräume zwischen der Insel und den zu beiden Seiten gelegenen Schattengebieten gleich groß. In beiden

Zwischenräumen begann die Spitzen- und Brückenbildung gleichzeitig, und zwar erfolgte sie in derselben Weise wie in dem entsprechenden Fall bei einer leuchtenden Kreisfläche. Die Spitzen wuchsen in jedem Zwischenraum auf beiden Seiten zu gleicher Zeit hervor. Lagen die schattenwerfenden Flächen nicht in einer und derselben Ebene, so waren die Zwischenräume zwischen der Insel und den beiden übrigen Schattengebieten verschieden groß, und zwar lag die Insel demjenigen Schatten näher, welcher der näher am Schirm befindlichen Fläche entsprach. In dem kleineren Zwischenraum entstanden zuerst jene Spitzen und Brücken. Die Art der Spitzenbildung war jetzt ebenfalls dieselbe, wie in dem entsprechenden früheren Fall bei einer leuchtenden Kreisfläche. Sie begann von dem äußeren Schatten aus. Erst bei weiterer Annäherung der schattenwerfenden Gegenstände entstand zwischen der Insel und dem anderen Schattengebiet Spitzen- und Brückenbildung und zwar in der Weise, daß eine Spitze der gleichen Art wie die erste nunmehr aus der Insel nach jenem Schatten hervorwuchs.

Ähnliche Erscheinungen, wie die im vorigen besprochenen erhielten wir, wenn wir statt zweier beliebig viele leuchtende Kreisflächen anwandten. In allen diesen Fällen traten Inselbildungen auf. Waren z. B. drei leuchtende Flächen vorhanden, die alle in einer Reihe lagen, so traten zwei, waren  $n$ -Kreisflächen gegeben, so traten  $n - 1$  Inseln auf usw. Waren die Berandungen der Inseln und der ursprünglichen Schattengebiete einander genügend nahe gekommen, so konnte man zwischen ihnen wieder Spitzen- und Brückenbildungen beobachten.

#### **V. Übereinanderlagerung von Schatten (Zerstreuungskreisen), welche mit Hilfe einer Linse erzeugt werden.**

Auch auf eine andere Weise kann man die im Vorhergehenden beschriebenen Erscheinungen, speziell die Spitzen- und Brückenbildung, sehr schön zeigen. Wir wollen auf diese Art der Darstellung noch kurz eingehen, da sie zugleich zum Verständnis der subjektiven Erscheinung dienen wird, mit der wir uns sogleich noch beschäftigen werden.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie früher, nur mit dem Unterschiede, daß zwischen den schattenwerfenden Gegenständen und dem Schirm eine Sammellinse eingeschaltet war.

- a) Die Lichtquelle besteht aus einem geraden, schmalen, horizontal gelegenen leuchtenden Bande.

Die schattenwerfenden Flächen waren einander genähert und lagen zunächst in einer und derselben Ebene. Wir verschoben nun den Schirm so, daß wir ein scharfes Bild derselben erhielten. In diesem Fall war keine Spitze oder Brücke vorhanden. Entfernten wir dagegen den Schirm weiter von der Linse, so wurden die Ränder der Bilder verwaschen. Es entstanden Halbschatten. Zugleich entstand zwischen den beiden Bildern eine Brücke in Gestalt eines geraden Streifens. Dieselbe Erscheinung trat ein, wenn wir den Schirm der Linse näherten.

Anders gestaltete sich die Erscheinung, wenn die beiden schattenwerfenden Flächen verschiedenen Abstand von der Linse besaßen. Wir stellten den Schirm zunächst wieder so ein, daß ein scharfes Bild der schattenwerfenden Gegenstände entstand. Dies ließ sich annähernd erreichen, da der senkrechte Abstand der letzteren, d. h. ihre Entfernungsdifferenz von der Linse, sehr gering war. In diesem Fall trat nichts besonderes ein. Rückten wir nun aber den Schirm weiter von der Linse fort, so traten wieder Halbschatten auf. Zugleich bemerkten wir, daß auf derjenigen Seite, die dem näher an der Linse befindlichen Gegenstände entsprach, eine parabelartige Vorwölbung hervorwuchs, die um so größer wurde, je mehr wir den Schirm von der Linse entfernten. Näherten wir dagegen den Schirm der Linse, so trat, während gleichzeitig wieder Halbschatten entstanden, dieselbe Erscheinung auf der anderen Seite auf.

Die im vorigen beschriebenen Erscheinungen sind dieselben, wie diejenigen, die sich bei der subjektiven Beobachtung darbieten. Bringen wir nämlich das Auge an die Stelle, an welcher sich vorher die Linse befand, so nehmen wir dieselben Erscheinungen wahr, die wir vorher auf dem Schirm beobachtet haben. Sind die schattenwerfenden Flächen gleichweit vom Auge entfernt, so beobachten wir eine Brücke in Gestalt eines geraden Streifens. Sind sie verschieden weit vom Auge entfernt, so beobachten wir auf einer Seite eine parabelartige Vorwölbung. Das gilt jedoch nur, solange wir das Auge nicht direkt auf die Gegenstände akkommodieren. Sobald wir dies tun, verschwinden jene Gebilde, und wir erhalten ein scharfbegrenztes Bild der schattenwerfenden Flächen. Sind die letzteren verschieden weit vom Auge entfernt, so ist die parabelartige Vorwölbung auf der Seite der näher befindlichen Fläche

vorhanden, wenn wir das Auge auf Punkte vor den Flächen akkommodieren, während sie auf der Seite der entfernteren vorhanden ist, wenn wir das Auge auf Punkte hinter den Flächen einstellen.

**b) Die Lichtquelle besteht aus mehreren getrennten leuchtenden Flächen.**

Es treten Inselbildungen auf. Dieselben lassen sich sowohl bei der objektiven Darstellung mit Hilfe der Linse als auch bei der subjektiven Beobachtungsweise sehr schön erkennen.

Hierher gehört, wie wir später sehen werden, auch folgende Erscheinung. Wenn man Daumen und Zeigefinger einander nähert, beide Finger dicht an das Auge heranbringt und sie nun gegen eine leuchtende Fläche, etwa den Himmel betrachtet, so sieht man zwischen den Fingern unter Umständen dunkle Inseln. Sie treten in großer Anzahl in die Erscheinung, wenn man das Auge annähernd schließt, wie man es unwillkürlich tut, wenn das Auge durch starkes Licht geblendet wird. Diese Inseln sind schmale Gebilde, deren Gestalt von der Gestalt der schattenwerfenden Finger abhängt. Sie zeichnen sich stets durch vollständige Dunkelheit aus. Sie besitzen ferner die Eigentümlichkeit, ihre Lage nicht fest beizubehalten, sie bewegen sich, verschwinden sogar zum Teil, und neue tauchen auf.

Wir haben im vorigen die Erscheinungen besprochen, soweit wir sie experimentell beobachtet haben. Wir wollen sie jetzt auf theoretischem Wege näher untersuchen. Zu dem Zweck werden wir zunächst die Übereinanderlagerung von Halbschatten im allgemeinen studieren und das Prinzip ihrer mathematischen Darstellung ableiten, sodann werden wir die Art der entstehenden Gebilde näher festzustellen suchen. Wir beschränken uns hier auf die Behandlung spezieller Fälle, da eine allgemeine Behandlung des Problems große Schwierigkeiten bietet. Wir lehnen uns dabei an die im experimentellen Teile näher besprochenen Fälle an.

**B. Theoretische Erörterung.**

**I. Grundlegende Betrachtungen.**

**a) Intensitätsverhältnisse.**

**1. Allgemeines.**

Wir denken uns den Schatten, den eine Lichtquelle von einem undurchsichtigen Gegenstande entwirft auf einem Schirm aufgefangen. Wir wollen die Intensitätsverhältnisse des Schattens näher studieren.

Die Lichtquelle und der schattenwerfende Gegenstand seien ebene Flächen. Beide seien einander parallel und parallel zum Schirm, der in einiger Entfernung hinter der schattenwerfenden Fläche aufgestellt sein möge.

Wir wollen nun die Voraussetzung machen, daß wir uns bei unseren Betrachtungen nur auf den Zentralbereich des Schirmes beschränken, d. h. auf diejenigen Teile des Schirmes, die der leuchtenden Fläche am nächsten liegen, und daß letztere einen relativ großen Abstand vom Schirm besitzt. Dann können wir die Abhängigkeit der Lichtintensität von der Entfernung und die von der Neigung nach dem Lambertschen Gesetz vernachlässigen.

Um die Lichtintensität in einem Punkte  $P$  des Schirmes zu erhalten, projizieren wir vom Punkte  $P$  durch Zentralprojektion den schattenwerfenden Gegenstand in die Ebene der leuchtenden Fläche. Man sieht sofort ein, daß der Punkt  $P$  nur Licht empfängt von demjenigen Teil der leuchtenden Fläche, der bei dieser Projektion nicht überdeckt wird. Ist die leuchtende Fläche ganz überdeckt, so herrscht in  $P$  vollständige Dunkelheit, ist sie teilweise überdeckt, so herrscht in  $P$  eine mittlere Helligkeit, ist sie gar nicht überdeckt, so herrscht in  $P$  vollständige Helligkeit. Wir können daher, wenn wir die leuchtende Fläche als überall gleichmäßig hell voraussetzen, was wir tun wollen, annehmen, daß die Intensität im Punkte  $P$  proportional dem Flächeninhalt des nichtüberdeckten Teiles der leuchtenden Fläche sei. Bezeichnen wir denselben mit  $F$ , so wird also die Intensität

$$J = C \cdot F,$$

wo  $C$  eine Konstante ist, die gleich der Lichtintensität im Punkte  $P$  ist, falls  $F = 1$  gesetzt wird. Wir setzen ein für allemal  $C = 1$ , so daß wir erhalten  $J = F$ .

Dieses Verfahren führt auch zum Ziel, wenn beliebig viele leuchtende und schattenwerfende Flächen vorhanden sind. Nur müssen wir dabei voraussetzen, daß die Lichtquellen alle in einer und derselben Ebene liegen.

## b) Prinzip der Übereinanderlagerung von Halbschatten.

1. Übereinanderlagerung von Halbschatten, die eine einzelne leuchtende Fläche von mehreren Gegenständen entwirft.

Eine ebene, sonst aber beliebig gestaltete leuchtende Fläche entwerfe von zwei ebenen, beliebig begrenzten Gegenständen Schatten,



die wir auf einem Schirm auffangen. Die leuchtende Fläche, die schattenwerfenden Gegenstände und der Schirm seien einander parallel. Die beiden Gegenstände denken wir uns soweit genähert, daß ihre Halbschatten auf dem Schirm sich teilweise überdecken. Wir wollen annehmen, wir kennen die Intensität für jeden Punkt des Schirmes beim Vorhandensein nur eines der beiden Gegenstände. Es fragt sich, welches wird die Intensität an den einzelnen Punkten des Schirmes sein, wenn beide Gegenstände zugleich vorhanden sind, speziell an den Punkten, wo die Halbschatten sich überdecken? Die Frage beantwortet sich, wie wir sehen werden, von selbst durch die Ausführungen des vorigen Abschnitts. Im Punkt  $P$ , der beim Vorhandensein nur eines der beiden Gegenstände die Intensität  $i_1$ , beim Vorhandensein nur des anderen Gegenstandes die Intensität  $i_2$  besitzt, hat, wenn beide zugleich vorhanden sind, die Intensität

$$(1) \quad J = i_1 + i_2 - i,$$

wo  $i$  die Gesamtintensität der leuchtenden Fläche im Punkte  $P$  darstellt und als solche für alle Punkte des Schirmes konstant ist. Das ergibt sich folgendermaßen: Ist zunächst keiner der beiden Gegenstände vorhanden, so herrscht im Punkt  $P$  volle Helligkeit  $i$ . Durch das Auftreten des ersten Gegenstandes wird die Intensität um den Betrag  $i - i_1$ , durch das Auftreten des zweiten Gegenstandes um den Betrag  $i - i_2$  geschwächt, so daß also beim Vorhandensein beider schattenwerfenden Flächen die Intensität im Punkte  $P$  gegeben ist durch

$$(2) \quad J = i - (i - i_1) - (i - i_2) = i_1 + i_2 - i.$$

Diese Gleichung liefert uns die Beziehung, welche zwischen der resultierenden Lichtintensität und ihren Komponenten besteht. Diese Beziehung gilt nun nicht nur für die sich überdeckenden Teile der Halbschatten, sondern sie gilt allgemein.  $i_1$  und  $i_2$  schwanken zwischen den Werten 0 und  $i$ . Je nach den Werten von  $i_1$  und  $i_2$  wird  $J$  bald gleich 0, bald gleich  $i$ , bald gleich einem mittleren Werte.

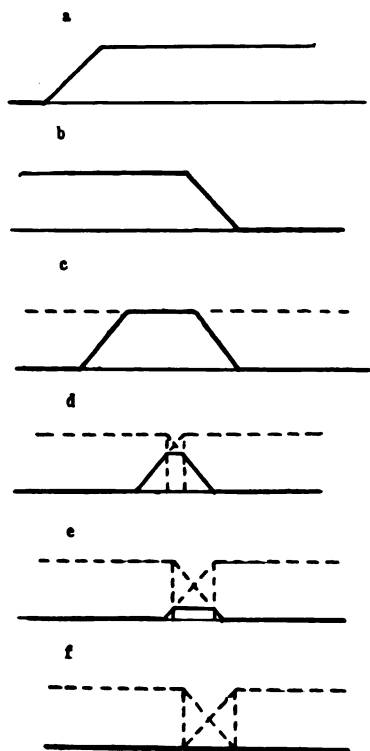
Wir haben bei diesen Betrachtungen stillschweigend die Voraussetzung gemacht, daß die Projektionen der beiden schattenwerfenden Gegenstände in die Ebene der leuchtenden Fläche sich nicht überdecken, wenigstens nicht innerhalb des Bereichs der leuchtenden Flächen. Diesen Fall schließen wir aus.

Wir wenden unsere Betrachtungen an auf den Fall, daß sich

zwei gleichbreite Halbschatten mit linearem Intensitätsabfall überdecken. Fig. 1 *a* und *b* gibt die Einzelintensitäten, Fig. 1 *cff.* die Intensität bei wachsender Annäherung.

Die resultierende Intensität ist jedesmal durch die stark ausgezogene Linie gekennzeichnet.

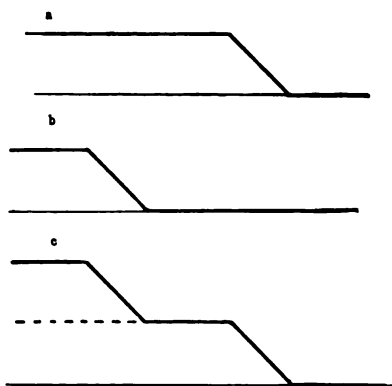
In Fig. 1 *f* herrscht überall die Intensität 0. Wir haben also



Figur 1.



Figur 2.



Figur 3.

hier jetzt Kernschatten. Die schattenwerfenden Flächen berühren sich. Die eine Fläche verdeckt gerade so viel von der leuchtenden Fläche, als die andere frei läßt. Werden die schattenwerfenden Flächen noch mehr genähert, so überdecken sie sich. Wir behalten dauernd Kernschatten.

Die bisherigen Betrachtungen galten für den Fall, daß die Halbschatten für beide Flächen gleich breit sind, daß also beide Flächen gleich weit vom Schirm entfernt sind. Ist dies nicht der Fall, sind die Halbschatten verschieden breit, so wird sich bei der

Übereinanderlagerung der Halbschatten die resultierende Intensität durch Fig. 2 darstellen lassen.

## 2. Übereinanderlagerung von Halbschatten, die mehrere leuchtende Flächen von einem und demselben Gegenstande entwerfen.

Wir haben bisher angenommen, daß nur eine leuchtende Fläche vorhanden sei, und haben die Übereinanderlagerung der Schatten untersucht, die jene leuchtende Fläche von zwei Gegenständen entwirft. Etwas anderes ist es, wenn die Schatten sich überlagern, die zwei getrennte Lichtquellen von einem und demselben Gegenstande entwerfen. Sind uns die Intensitätsverhältnisse gegeben, die jede einzelne der leuchtenden Flächen beim Vorhandensein des letzteren in der Ebene des Schirmes erzeugt, so erhält man die resultierende Intensität einfach durch Addition der einzelnen Intensitäten, s. Fig. 3. Durch Überlagerung von  $a$  und  $b$  entsteht  $c$ .

Nähern wir nun jenem schattenwerfenden Gegenstande einen zweiten, so geschieht die Übereinanderlagerung der vorhandenen Schatten wieder nach dem früher besprochenen Prinzip.

Wir haben damit die Intensitätsverhältnisse auf möglichst einfache Erscheinungen zurückgeführt. Sind uns beliebig viele leuchtende Flächen und schattenwerfende Körper gegeben, so können wir die resultierende Gesamtintensität für jeden Punkt des Schirmes finden, wenn uns die Intensitätsverhältnisse gegeben sind, die jede der leuchtenden Flächen einzeln beim Vorhandensein jedes einzelnen der schattenwerfenden Körper auf dem Schirm erzeugt.

## II. Behandlung einzelner Erscheinungsformen.

### a) Übereinanderlagerung von Schatten, welche direkt auf einem Schirm aufgefangen werden.

Wir gehen nunmehr auf die Erscheinungen ein, die bei der Übereinanderlagerung der Schatten auftreten, d. h. auf die oben (S. 413 ff.) beschriebenen Spitzen-, Brücken- und Inselbildungen. Wir denken uns die Schatten zweier Gegenstände auf einem Schirm aufgefangen und letztere soweit genähert, daß jene sich überdecken. Wir wollen alsdann die Kurven gleicher Helligkeit  $J = \text{const}$  bestimmen. Wir beschränken uns auf die Behandlung spezieller Fälle.

## 1. Vorhandensein nur einer leuchtenden Fläche.

Es sei uns zunächst nur eine Lichtquelle gegeben, und zwar sei dies wie früher eine gleichmäßig helle, ebene, leuchtende Fläche. Wir behandeln hier zwei Fälle, einmal den Fall, daß die leuchtende Fläche die Gestalt eines Kreises und ferner den, daß sie die Gestalt eines schmalen, geraden horizontal gelegenen Bandes besitzt. Die schattenwerfenden Gegenstände seien ebene Flächen, die entweder beide kreisförmig sind oder von denen die eine kreisförmig, die andere gradlinig begrenzt ist. Leuchtende Fläche, schattenwerfende Fläche und Schirm seien einander parallel. Dabei sollen jedoch die auf S. 419 gemachten Voraussetzungen gelten.

Wir führen jetzt sowohl in der Ebene der leuchtenden Fläche als auch in der Ebene des Schirmes rechtwinklige Koordinatensysteme ein. Die Koordinaten in der Ebene der leuchtenden Fläche bezeichnen wir mit  $\xi, \eta$ , ihren Anfangspunkt mit  $\Omega$ , die Koordinaten in der Ebene des Schirmes seien  $x, y$ , ihr Anfangspunkt  $O$ . Beide Koordinatensysteme seien einander parallel und so gelegen, daß die Verbindungslinie der beiden Anfangspunkte  $O$  und  $\Omega$  senkrecht auf den beiden Koordinatenebenen steht. Das Koordinatensystem der  $\xi, \eta$  sei ferner so orientiert, daß es vom Schirm aus gesehen als Rechtssystem erscheint, daß also die positive  $\xi$ -Achse nach rechts, die positive  $\eta$ -Achse nach oben gerichtet ist. Da das Koordinatensystem der  $x, y$  dem der  $\xi, \eta$  parallel ist, so müssen wir den Schirm von der Rückseite aus betrachten, wenn uns das Koordinatensystem der  $x, y$  als Rechtssystem erscheinen soll. Man braucht ja nur an Stelle des undurchsichtigen Schirmes einen durchsichtigen Schirm, etwa eine Mattscheibe oder gefettetes Papier zu wählen, um auch von der anderen Seite des Schirmes die Erscheinung wahrzunehmen (s. o. S. 410).

*a) Kernschattengrenze.*

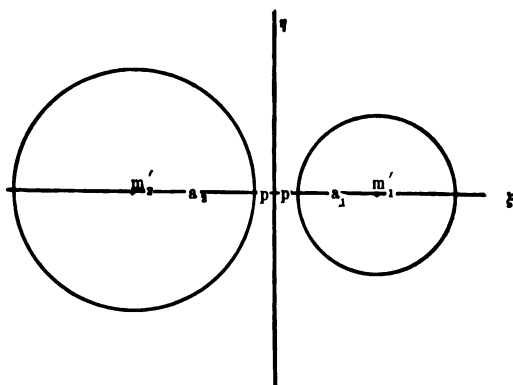
Nun ist es bei der Übereinanderlagerung der Schatten von besonderem Interesse, zunächst die Begrenzung des Kernschattens festzustellen. Wenn auch die scheinbare Begrenzung des Schattens im allgemeinen nicht mit derjenigen des Kernschattens zusammenfällt (vgl. S. 411 ff.), so ist sie doch nicht sehr viel von ihr verschieden, und die Gestalt dieser beiden Begrenzungskurven wird daher nicht wesentlich voneinander abweichen.

Zur Bestimmung der Begrenzungskurve des Kernschattens

können wir in der Weise verfahren, daß wir diejenige Funktion  $J(x, y)$  aufsuchen, welche uns die Intensität für das Gebiet des Halbschattens liefert. Setzen wir alsdann  $J(x, y) = 0$ , so erhalten wir die Grenze des Kernschattens. Wir wollen hier jedoch einen anderen Weg einschlagen, der in den meisten Fällen einfacher zum Ziele führt.

*aa)* Die leuchtende Fläche besitzt die Gestalt eines Kreises. Geometrisches Verfahren.

Die leuchtende Fläche sei zunächst kreisförmig. Der Radius des Kreises sei  $A$ . Sein Mittelpunkt falle mit dem Anfangspunkt  $\Omega$



Figur 4.

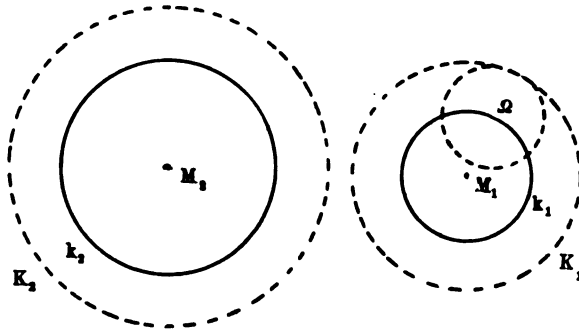
des in der Ebene der leuchtenden Fläche befindlichen Koordinatensystems der  $\xi, \eta$  zusammen.

*aaa)* Die schattenwerfenden Flächen liegen in derselben Ebene und besitzen die Gestalt zweier Kreise. Als schattenwerfende Flächen wählen wir zwei Kreise mit den Radien  $a_1$  und  $a_2$ . Sie seien zunächst in einer Ebene gelegen und zwar derart, daß ihre Mittelpunkte  $m_1$  und  $m_2$  durch senkrechte Projektion in die  $\xi\eta$ -Ebene in die  $\xi$ -Achse fallen (vgl. Fig. 4). Die so erhaltenen Punkte sollen ferner zu beiden Seiten des Anfangspunktes  $\Omega$  liegen und die Abstände  $a_1 + p = s_1$ , bzw.  $a_2 + p = s_2$  von letzterem besitzen, wo  $p$  eine kleine Größe ist, die positiv, null oder negativ sein kann. Ist  $p$  positiv, so liegen beide Kreise voneinander getrennt. Der Abstand ihrer Peripherien beträgt  $2p$ . Ist  $p = 0$ , so berühren sich beide Kreise. Ist  $p$  negativ, so überdecken sie sich. Der Abstand der leuchtenden Fläche vom Schirm sei gleich  $D$ , der Ab-

stand der schattenwerfenden Flächen vom Schirm sei  $d$ . Wir nehmen an,  $d$  sei klein im Verhältnis zu  $D$ . Die leuchtende Fläche entwirft von beiden Kreisen stets kreisförmige Kernschatten, solange die beiden Kreise sich nicht überdecken, solange also  $p > 0$  ist. Auch wenn die Kreise sich berühren, wenn also  $p = 0$  ist, ist die Kreisgestalt der Kernschatten nicht gestört. Erst wenn die Kreise sich teilweise überdecken, wachsen aus den Kernschatten, die auch jetzt noch vollständig getrennt liegen, an den einander am nächsten befindlichen Stellen Spitzen heraus, die bei weiterer Annäherung in Brücken übergehen. Das sieht man folgendermaßen. Wir projizieren von einem beliebigen Punkt  $P(x, y)$  des Schirmes die beiden Kreise in die  $\xi\eta$ -Ebene. Wir erhalten auf diese Weise in der  $\xi\eta$ -Ebene ebenfalls zwei Kreise  $K_1$  und  $K_2$ , deren Radien wir mit  $R_1$  und  $R_2$  bezeichnen wollen. Mit einer Ortsveränderung des Punktes  $P$  tritt nur eine Parallelverschiebung des durch die Projektion erhaltenen Bildes der beiden Kreise ein. Nun ist klar, daß, wenn  $p > 0$  ist, diese beiden Kreise in der  $\xi\eta$ -Ebene getrennt liegen, daß sie sich berühren, wenn  $p = 0$  ist, und daß sie sich überdecken, wenn  $p < 0$  ist. Die Kernschattengrenze finden wir in allen diesen Fällen, wenn wir die Gesamtheit der Punkte  $P$  aufsuchen, von denen aus gesehen der leuchtende Kreis gerade nicht zum Vorschein kommt. Wir fragen also: Wie muß jenes durch Projektion erhaltene Bild der beiden Kreise in der  $\xi\eta$ -Ebene sich bewegen, damit der leuchtende Kreis stets gerade überdeckt bleibt? Wir können aber, da es ja nur auf die relative Bewegung ankommt, auch fragen: Wie muß der leuchtende Kreis bei festgehaltenem Bilde fortschreiten, damit er von letzterem stets gerade überdeckt bleibt, bzw. auf welcher Kurve muß sein Mittelpunkt sich bewegen, damit jene Bedingungen erfüllt sind? Daraus können wir dann auf die Gestalt des Kernschattens in der Schirmebene schließen. Derselbe besitzt, wie man zeigen kann, genau dieselbe Gestalt, wie die gesuchte Kurve. Wir können dann statt der Kernschattengrenze auch diese Kurve untersuchen. Das Resultat ist folgendes:

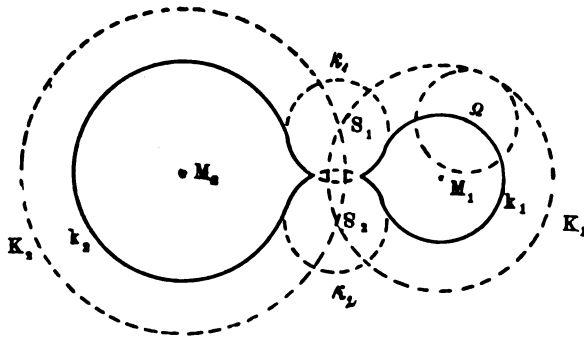
Solange  $p > 0$  ist, muß der leuchtende Kreis sich so bewegen, daß er die beiden Kreise  $K_1$  und  $K_2$  stets von innen berührt, d. h. sein Mittelpunkt muß sich auf Kreisen bewegen, die zu den Kreisen  $K_1$  und  $K_2$  konzentrisch sind und die Radien  $R_1 - A$ , bzw.  $R_2 - A$  besitzen. Wir bezeichnen diese Kreise mit  $k_1$  und  $k_2$ . In der Fig. 5 sind diese Kreise ausgezogen gezeichnet. Auch die Kernschatten in der Schirmebene besitzen in diesem Fall Kreisgestalt.

Dasselbe gilt auch noch, wenn  $p = 0$  ist. Anders wird die Sache aber, sobald  $p < 0$  ist, d. h. sobald die beiden Kreise  $K_1$  und  $K_2$  sich teilweise überdecken. Dann bleibt zwar noch der leuchtende Kreis innerhalb der Kreise  $K_1$  und  $K_2$ , wenn sein Mittelpunkt sich



Figur 5.

auf den Kreisen  $k_1$  und  $k_2$  bewegt, aber der Kreis kann jetzt über seinen bisherigen Bereich hinausgehen. Die Schnittpunkte von  $K_1$  und  $K_2$  seien  $S_1$  und  $S_2$ . Dann ist zwischen  $S_1$  und  $S_2$  der leuchtende Kreis nicht mehr an die innere Berührung eines jener beiden

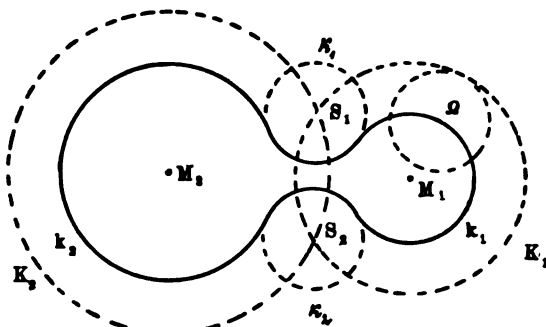


Figur 6.

Kreise gebunden. Er kann darüber hinausgehen. Doch darf er dabei die Punkte  $S_1$  und  $S_2$  nicht überschreiten. Er kann gewissermaßen von einem Kreis in den anderen noch ein Stück durch die Öffnung  $S_1S_2$  hindurchschlüpfen. Ja, er kann sogar ganz hindurchwandern, wenn sie groß genug ist, d. h. wenn die schattenwerfenden Kreise sich genügend überdecken. Die Begrenzungskurve, über die

der Mittelpunkt  $\Omega$  der leuchtenden Kreisfläche in diesem Fall nicht hinausgehen darf, ohne daß letztere das ihr vorgeschriebene Gebiet verläßt, läßt sich leicht angeben.

Wir schlagen um  $S_1$  und  $S_2$  Kreise mit dem Radius  $A$  und bezeichnen sie mit  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$ . Diese Kreise berühren die Kreise  $k_1$  und  $k_2$  (vgl. Fig. 6). Dann ist ohne weiteres klar, daß die gesuchte Kurve dargestellt wird durch die in der Figur ausgezogenen Linien. Man erkennt das Auftreten von Spitzen an der Innenseite der Kreise  $k_1$  und  $k_2$ . Zugleich sieht man, daß diese Spitzen um so weiter hervorwachsen, je weiter die Kreise  $K_1$  und  $K_2$  sich überdecken, je weiter also die Punkte  $S_1$  und  $S_2$  auseinanderdrücken.



Figur 7.

Bei genügender Überdeckung der Kreise  $K_1$  und  $K_2$  gehen schließlich beide Spitzen ineinander über und es entsteht eine regelrechte Brücke (vgl. Fig. 7). Dieselbe Gestalt zeigen nun auch die Begrenzungskurven des Kernschattens in der Schirmebene. Diese besitzen für  $p < 0$  nicht mehr die Gestalt zweier Kreise, sondern diese Kreise lassen an den einander am nächsten befindlichen Stellen spitzenförmige Auswüchse der oben beschriebenen Art herauswachsen, die schließlich in Brücken übergehen. Das wesentliche Resultat dieser Untersuchungen ist nun das, daß die gesuchten Begrenzungskurven der entstehenden Spitzen und Brücken Stücke von Kreisen sind, Kreisen angehören.

Wählen wir als schattenwerfende Flächen einen Kreis und eine gerade begrenzte Wand, so können wir die letztere auffassen als unendlich großen Kreis, dessen Mittelpunkt im Unendlichen liegt. Unsere früheren Betrachtungen gelten auch für diesen Fall.



βββ) Die schattenwerfenden Flächen liegen in verschiedenen Ebenen und besitzen die Gestalt eines Kreises und einer geraden Kante. Wir haben das vorige Problem rein geometrisch behandelt. Diese geometrische Behandlung ist stets dann mit Erfolg anwendbar, wenn, wie bisher angenommen, die schattenwerfenden Flächen beide in einer Ebene liegen. Wir stoßen dagegen auf Schwierigkeiten, wenn die schattenwerfenden Flächen verschieden weit vom Schirm entfernt sind. Während nämlich früher das durch Projektion erhaltene Bild der schattenwerfenden Gegenstände in der  $\xi\eta$ -Ebene bei einer Ortsveränderung des Punktes  $P$  nur parallel mit sich verschoben wurde, verschieben sich jetzt die Bilder der einzelnen schattenwerfenden Gegenstände gegeneinander. Ihre gegenseitige Lage ist abhängig von der Lage des Punktes  $P$ . Daraus folgt dann weiter, daß sich jetzt auch die relative Lage der Schnittpunkte  $S_1$  und  $S_2$  zum Bilde verändert und daß diese Schnittpunkte für gewisse Punkte  $P$  reell, für andere dagegen imaginär sein können. Es gibt aber auch ein geometrisches Verfahren, um für diesen Fall die Kernschattengrenze zu finden, so daß wir sie Punkt für Punkt konstruieren können. Die Kenntnis dieses Verfahrens verdanke ich Herrn Professor Feußner, der mich in liebenswürdiger Weise darauf aufmerksam machte. Wir wollen es im folgenden besprechen.

Wir nehmen also an, die beiden schattenwerfenden Kreise befinden sich in verschiedenen Ebenen. Beide seien wieder parallel zum Schirm und so gelegen, daß durch senkrechte Projektion derselben in die  $\xi\eta$ -Ebene dasselbe Bild entsteht wie in Fig. 7. Der Abstand des ersten Kreises (mit dem Mittelpunkt  $m_1$ ) vom Schirm sei wie früher gleich  $d$ , der Abstand des zweiten Kreises (mit dem Mittelpunkt  $m_2$ ) vom Schirm sei dagegen jetzt gleich  $d + \delta$ , wo  $\delta$  eine gegen  $d$  kleine Größe ist, die positiv, null oder negativ ist, je nachdem die Entfernung des zweiten Kreises vom Schirm größer, gleich oder kleiner ist als die Entfernung des ersten Kreises.

Wir wollen uns der Einfachheit halber hier auf den Fall beschränken, daß der Radius der einen schattenwerfenden Kreisfläche  $\infty$  groß ist. Der Mittelpunkt des Kreises rückt dann ins Unendliche und der Kreis wird zur geraden Kante. Es sei etwa  $a_2 = \infty$ , während  $a_1 = a$  endlich sein möge.

Wir denken uns nun vom Punkte  $P(xy)$  aus die schattenwerfenden Flächen, den Kreis und die gerade Kante in die  $\xi\eta$ -Ebene projiziert. Der Kreis projiziert sich als Kreis  $K$ , dessen Mittelpunkt

wir mit  $M(\alpha, \beta)$  und dessen Radius wir mit  $R$  bezeichnen wollen, so daß seine Gleichung lautet

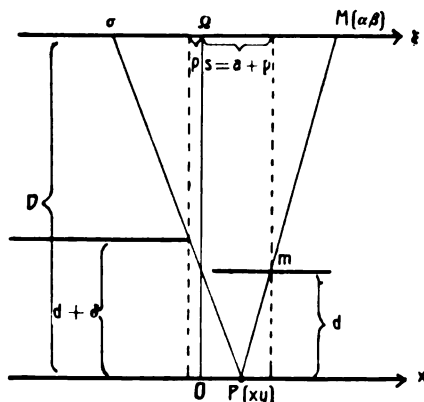
$$(3) \quad (\xi - \alpha)^2 + (\eta - \beta)^2 = R^2.$$

Der Begrenzungslinie der geraden Kante entspricht bei der Projektion in der  $\xi\eta$ -Ebene eine zur  $\eta$ -Achse parallele Gerade, deren Gleichung

$$(4) \quad \xi = \sigma$$

sein möge.

Die Beziehungen zwischen  $\alpha, \beta, \sigma$  einerseits und den Koordi-



Figur 8.

naten  $x, y$  des Punktes  $P$  andererseits ergeben sich aus Fig. 8.

Daraus folgt

$$(5) \quad \begin{cases} \alpha = \frac{Ds - (D - d)x}{d}, \\ \beta = -\frac{D - d}{d}y, \\ \sigma = -\frac{Dp + (D - (d + \delta))x}{d + \delta}, \end{cases}$$

wo  $s = a + p$  und  $p$  eine Größe ist, die ein Maß für die Größe der Annäherung der schattenwerfenden Flächen bildet und positiv, null oder negativ sein kann (vgl. S. 424). Ferner folgt aus Fig. 8  $R = \frac{aD}{d}$ .

Wir nehmen jetzt  $p$  negativ an und knüpfen dann an Fig. 9 an. Diese Figur denken wir uns als Grundriß, während andererseits die Fig. 10 den Aufriß der schattenwerfenden Flächen und der in der  $\xi\eta$ -Ebene vorzunehmenden Konstruktionen in der  $xy$ -Ebene dar-



$\sigma$  und  $x$  hängen durch folgende Proportion zusammen:

$$\frac{-(x + p)}{\sigma + p} = \frac{d + \delta}{D - (d + \delta)}$$

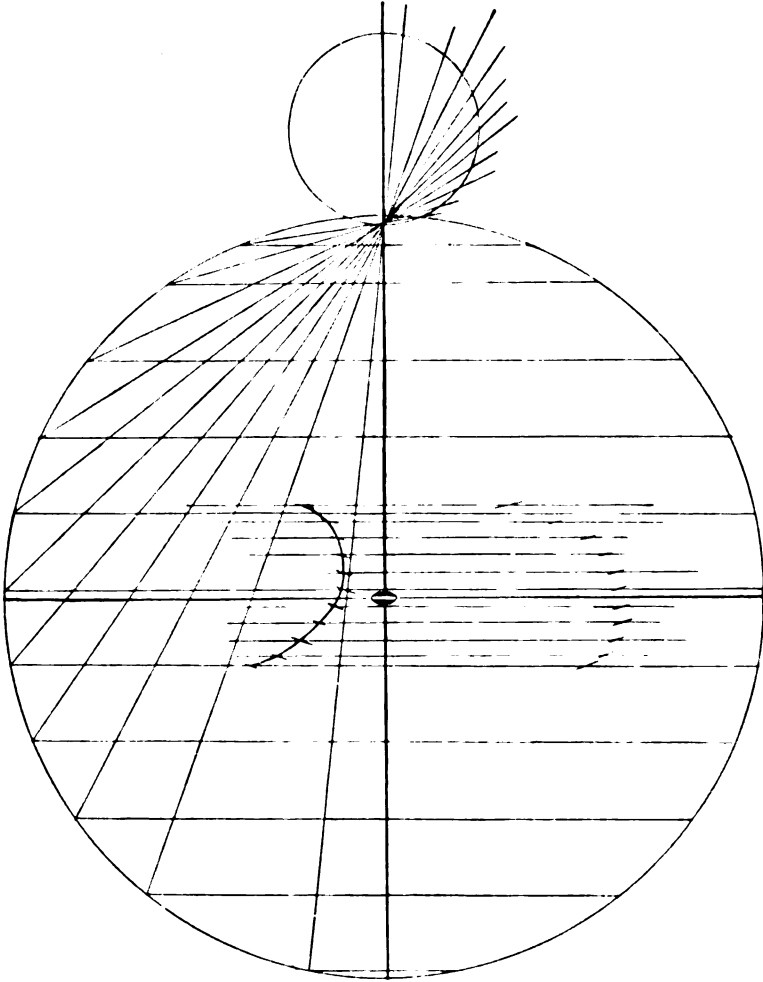
daraus folgt:

$$-(x + p) = \frac{d + \delta}{D - (d + \delta)} \cdot (\sigma + p).$$

Die Projektion ( $K$ ) des schattenwerfenden Kreises in die  $\xi\eta$ -Ebene muß durch den Punkt  $S_1$  (bzw.  $S_2$ ) hindurchgehen, weil  $P$  ein Punkt der Grenze des Kernschattens ist. Die geradlinig begrenzte Wand bedeckt nämlich bereits alle links von  $S_1$   $S_2$  gelegenen Teile der leuchtenden Fläche. Alle rechts liegenden müssen also noch vom schattenwerfenden Kreis bedeckt werden, und zwar muß diese Bedeckung derartig sein, daß die leuchtende Fläche gerade nicht zum Vorschein kommt. Die Mittelpunkte aller Kreise, die durch  $S_1$  (bzw.  $S_2$ ) hindurchgehen und den Radius  $R$  besitzen, würden auf einem mit  $R$  um  $S_1$  (bzw.  $S_2$ ) zu schlagenden Kreisbogen  $B$  liegen. Die Kegel, die durch je einen jener Kreise und den schattenwerfenden Kreis bestimmt werden, haben ihre Spitze in der  $xy$ -Ebene. Der geometrische Ort dieser Spitzen ist die Projektion des Kreises  $B$  in die  $xy$ -Ebene mit  $m$  als Projektionszentrum. Diese Projektion ist aber ein um  $S'$  mit  $R' = R \frac{d}{D - d}$  als Halbmesser geschlagener Kreis  $B'$ , wo  $S'$  der Durchschnittspunkt der Linie  $S_1 m$  mit der  $xy$ -Ebene ist. Wo dieser Kreis die Gerade  $S'_1 S'_2$  schneidet, ist der gesuchte Punkt  $P$ .  $P$  bestimmt sich somit als Durchschnitt zweier geometrischer Örter.

Zur Konstruktion (vgl. Fig. 11) eines der Punkte  $P$  zeichnen wir also das rechtwinklige Koordinatensystem der  $xy$ , schlagen um den Anfangspunkt  $O$  einen Kreis mit dem Radius  $A$ . Sodann ziehen wir eine beliebige Parallele zur  $y$ -Achse, die den Kreis in den beiden Punkten  $S_1$  und  $S_2$  schneiden möge. Um die entsprechende Gerade  $S'_1 S'_2$  zu finden, suchen wir auf der  $x$ -Achse den Punkt  $x = -p$  auf, bestimmen sodann den Abstand  $l$  der Geraden  $S_1 S_2$  von diesem Punkt (wir richten es am zweckmäßigsten so ein, daß  $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  wird) und ziehen im Abstand  $\frac{d + \delta}{D - (d + \delta)} \cdot l$  von ihm auf der der Geraden  $S_1 S_2$  abgewandten Seite die Parallele zur  $y$ -Achse. Das ist  $S'_1 S'_2$ . Alsdann suchen wir uns den Punkt  $m$  auf, der im Abstand  $s = a + p$  von  $O$  auf der positiven  $x$ -Achse liegt, verbinden  $S_1$  (bzw.  $S_2$ ) mit  $m$  und verlängern diese Verbin-

dungslinie über  $m$  hinaus um den Bruchteil  $\frac{d}{D-d}$  ihrer Länge. Wir kommen so zu dem Punkt  $S'$ . Um  $S'$  schlagen wir sodann einen Kreis mit dem  $\frac{d}{D-d}$  fachen Wert von  $R$  als Radius. Dieser schneidet



Figur 11.

die Gerade  $S_1 S_2$  in zwei Punkten, von denen nur der eine brauchbar ist, und zwar kommt der oberhalb der  $x$ -Achse gelegene Punkt in Betracht. Der unterhalb der  $x$ -Achse gelegene Punkt genügt zwar auch formell den gestellten Bedingungen. Projizieren wir aber

von ihm aus den schattenwerfenden Kreis in die  $\xi\eta$ -Ebene (der Mittelpunkt dieser Projektion läßt sich leicht finden, indem man jenen Punkt (vgl. Fig. 10) mit  $m$  verbindet und die Verbindungslinie über  $m$  hinaus bis zum Schnitt mit dem Kreisbogen  $B$  verlängert), so sieht man, daß der Rest der leuchtenden Fläche nicht vollständig überdeckt wird, wie es doch verlangt wird.

Wir können in dieser Weise beliebig viele Punkte der gesuchten Begrenzungskurve des Kernschattens finden. Es möge noch erwähnt werden, daß die Punkte  $S'$  auf einem Kreise liegen, dessen Mittelpunkt und Radius leicht zu finden sind. Dieser Umstand vereinfacht sehr die Konstruktion. Wir haben in der Fig. 11 die folgenden Zahlenwerte benutzt:  $D = 250$ ,  $d = 50$ ,  $\delta = -5$ ,  $A = 10$ ,  $a = 10$ ,  $p = -0,2$ .

Wir wollen noch erwähnen, daß die in Fig. 11 gezeichnete Kurve erst die Hälfte der mittleren Kernschattenbegrenzung darstellt. Wir erhalten die gesamte Begrenzung des mittleren Kernschattens, wenn wir eine ähnliche Konstruktion wie bisher für die Punkte  $S_1$  jetzt für die Punkte  $S_2$  ausführen oder indem wir einfach die gefundene Kurve an der  $x$ -Achse spiegeln.

Die im vorigen beschriebene Methode läßt sich auch dann anwenden, wenn beide schattenwerfenden Flächen Kreise mit beliebigem Halbmesser und beliebig gelegenen Mittelpunkt sind. In diesem Fall ergeben sich die Punkte  $P$  als Durchschnitt zweier Kreise.

#### Analytisches Verfahren.

Wir wollen das im Vorigen behandelte Problem jetzt analytisch behandeln. Wir haben schon S. 428 gesehen, daß der schattenwerfende Kreis sich als Kreis in die  $\xi\eta$ -Ebene projiziert, dessen Gleichung lautet:

$$(3) \quad (\xi - \alpha)^2 + (\eta - \beta)^2 = R^2.$$

Die gerade Kante projiziert sich als eine zur  $\eta$ -Achse parallele Gerade mit der Gleichung

$$(4) \quad \xi = \sigma.$$

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\sigma$  hängen mit den Koordinaten  $x$  und  $y$  des Punktes  $P$  durch die Gleichungen 5 zusammen.

Nun erhielten wir die Kernschattenbegrenzung, indem wir die Punkte  $P$  des Schirmes aufsuchten, für welche das durch Projektion in der  $\xi\eta$ -Ebene erhaltene Bild die leuchtende Kreisfläche gerade noch überdeckt. Wir haben also die Bedingung dafür aufzustellen, daß der Mittelpunkt  $\Omega$  der leuchtenden Kreisfläche einmal stets

innerhalb des durch Projektion erhaltenen Bildes in der  $\xi\eta$ -Ebene sich befindet und ferner stets den Abstand  $A$  von seiner Berandung besitzt. Es kommen also zunächst folgende Gleichungen in Betracht:

$$\alpha^2 + \beta^2 = (R - A)^2 \text{ und } \sigma = A.$$

Die erste derselben sagt aus, daß die leuchtende Kreisfläche den Kreis (3) stets von innen berührt, die zweite, daß die leuchtende Kreisfläche die Gerade (4) stets von der Seite berührt, welche durch die Projektion der schattenwerfenden Kante überdeckt wird.

Zu diesen Gleichungen treten aber noch zwei andere hinzu. Es gibt stets Punkte  $P$ , für welche die Projektionen der schattenwerfenden Flächen in der  $\xi\eta$ -Ebene sich überdecken, d. h. der Kreis (3) und die Gerade (4) sich schneiden. Diese Schnittpunkte bezeichnen wir mit  $S_1$  ( $\xi_1 \eta_1$ ) und  $S_2$  ( $\xi_2 \eta_2$ ). Gibt es nun Punkte  $P$ , für welche  $S_1$ , bzw.  $S_2$  den Abstand  $A$  vom Anfangspunkt  $\Omega$  der Koordinaten besitzt, so bilden auch diese einen Teil der Kernschattengrenze. Wir stellen folgende beiden Gleichungen auf, welche aussagen, daß einmal der Punkt  $S_1$ , sodann der Punkt  $S_2$  an die Peripherie der leuchtenden Kreisfläche gebunden ist. Die Koordinaten der Punkte  $S_1$  und  $S_2$  ergeben sich aus (3) und (4). Daraus folgt:

$$\xi_1 = \xi_2 = \sigma, \quad \eta_{1,2} = \beta \pm \sqrt{R^2 - (\sigma - \alpha)^2}.$$

Die gesuchten Bedingungsgleichungen lauten also:

$$\sigma^2 + \eta_1^2 = A^2 \quad \text{und} \quad \sigma^2 + \eta_2^2 = A^2.$$

Wir erhalten daher folgende vier Gleichungen, durch welche die verschiedenen Teile der Grenzkurve des Kernschattens charakterisiert sind:

$$(6a) \quad \begin{cases} \sigma = A, \\ \alpha^2 + \beta^2 = (R - A)^2. \end{cases}$$

$$(6b) \quad \begin{cases} \sigma^2 + \eta_1^2 = A^2, \\ \sigma^2 + \eta_2^2 = A^2. \end{cases}$$

Den Gleichungen (6a) und (6b) entsprechen in der  $x\gamma$ -Ebene bestimmte Kurven, und zwar entsprechen den Gleichungen (6a) stets reelle Kurven, während dies bei den Gleichungen (6b) nicht immer der Fall ist. Nun wissen wir zwar, daß die einzelnen Teile der Kernschattengrenze diesen und nur diesen Kurven angehören. Aber wir brauchen diese Kurven im allgemeinen nicht in ihrer ganzen Ausdehnung zu berücksichtigen. Es ist Aufgabe einer Diskussion zu untersuchen, welche Stücke der Kurven als Kernschattengrenze in Betracht kommen.

Wir wollen nun die Werte von  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\sigma$  in unsere Gleichungen einsetzen. Wir werden zunächst die Gleichungen (6b) behandeln, daß sie uns den mittleren Teil des Kernschattens liefern, der uns hauptsächlich interessiert. Da nun diese beiden Gleichungen in der Schirmebene Kurven liefern, die in der einfachen Weise zusammenhängen, daß sie symmetrisch zur  $x$ -Achse liegen, so brauchen wir nur die eine derselben zu betrachten. Wir wählen etwa die Gleichung

$$\sigma^2 + \eta_1^2 = A^2.$$

Nun war

$$\eta_1 = \beta + \sqrt{R^2 - (\sigma - \alpha)^2}.$$

Also wird die Gleichung

$$\sigma^2 + (\beta + \sqrt{R^2 - (\sigma - \alpha)^2})^2 = A^2.$$

Daraus folgt zunächst

$$\beta = -\sqrt{R^2 - (\sigma - \alpha)^2} \pm \sqrt{A^2 - \sigma^2}.$$

Führen wir jetzt die Werte für  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\sigma$  ein, so wird die Gleichung der gesuchten Kurve in der  $xy$ -Ebene, nachdem wir zuvor noch mit  $-1$  multipliziert haben,

$$(7) \quad \frac{D-d}{d} y = \sqrt{R^2 - \left\{ \frac{Dp + (D - (d + \delta))x}{d + \delta} + \frac{Ds - (D - d)x}{d} \right\}^2} \\ \mp \sqrt{A^2 - \left( \frac{Dp + (D - (d + \delta))x}{d + \delta} \right)^2},$$

womit  $y$  als Funktion von  $x$  explizit dargestellt ist.

Setzen wir noch  $R = \frac{aD}{d}$  und  $s = a + p$ , so nimmt die Gleichung folgende Gestalt an

$$(7^*) \quad \frac{D-d}{d} y = \frac{aD}{d} \sqrt{2 \frac{\delta x - p(2d + \delta)}{a(d + \delta)} - \left( \frac{\delta x - p(2d + \delta)}{a(d + \delta)} \right)^2} \\ \mp \sqrt{A^2 - \left( \frac{Dp + (D - (d + \delta))x}{d + \delta} \right)^2}.$$

Die Diskussion der Gleichung ist recht umständlich. Wir begnügen uns damit, für einen speziellen Fall die Funktion graphisch darzustellen. Wir setzen (vgl. S. 433)

$$D = 250, d = 50, \delta = -5, A = 10, a = 10.$$

$p$  legen wir der Reihe nach die Werte bei

$$p = -0,05; -0,1; -0,2; -0,3$$

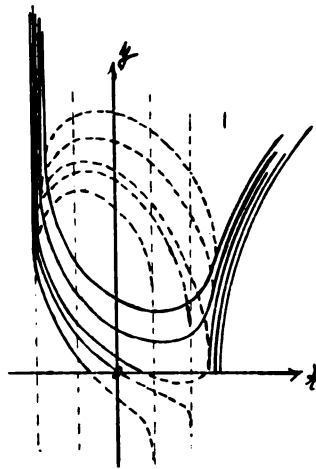


und

$$p = p_0 = -0,12.$$

Für  $p = -0,2$  stimmt die Kurve mit der geometrisch gefundenen überein.

Die Gleichungen (6a) liefern die Grenzkurven für den Kernschatten der geraden Kante und der Kreisfläche ohne Berücksichtigung der Spitzenbildung. Auch diese Kurven sind in der Figur 12 gezeichnet. Die resultierende Kurve ist jedesmal durch die stark ausgezogene Linie gekennzeichnet. Diese Kurven geben uns jedoch nur den oberhalb der  $x$ -Achse gelegenen Teil der Kernschatten-



Figur 12.

grenze. Die ganze Kernschattengrenze erhalten wir, wenn wir jene Kurven an der  $x$ -Achse spiegeln.

Man sieht, daß für alle Werte  $p > p_0$  nur auf der Seite der geraden Wand eine Spitze vorhanden ist. Erst für  $p = p_0$  beginnt auf der Seite des Kreises eine Spitze hervorzuwachsen. Beide Spitzen wachsen einander entgegen und gehen schließlich in eine Brücke über.

Die zahlenmäßigen Resultate der Theorie sind experimentell geprüft worden, und es hat sich, soweit dies zu erwarten ist, Übereinstimmung mit dem Experiment ergeben. Wir führten den Versuch in der Weise aus, daß wir zunächst  $p = p_0 = -0,12$  machten. Wir wählten bei unseren Versuchen als Einheit 1 cm. Es trat in diesem Fall auf der Seite der geraden Kante eine Spitze auf, und

zwar von annähernd derselben Gestalt, wie sie die Theorie ergeben hatte, während auf der Seite des Kreises gerade eine zweite Spitze der ersten entgegenzuwachsen begann. Verschoben wir nun die schattenwerfenden Körper nur um Bruchteile eines Millimeters gegen einander, so verschmolzen sogleich die beiden Spitzen, und es trat die Brückenbildung auf, während bei einer geringen Entfernung auch die Spitze auf der Seite der geraden Kante völlig verschwand, wie die Theorie für diesen Fall verlangt.

Wir haben im vorigen den Fall besprochen, daß  $\delta < 0$  ist, daß also die gerade Kante sich näher am Schirm befindet als der Kreis. Wäre  $\delta > 0$ , besäße also der Kreis den geringeren Abstand vom Schirm, so würde die Erscheinung sich einfach umkehren. Die Spitzenbildung würde jetzt auf der Seite des kreisförmig begrenzten Kernschattens beginnen. Ist  $\delta = 0$ , liegen also die beiden schattenwerfenden Flächen in einer und derselben Ebene, so liefern die Gleichungen (6b) zwei Kreise. Diese Kreise sind reell nur, solange  $p \leq 0$  ist. Sie werden imaginär, sobald  $p > 0$  ist. Dementsprechend erhalten wir im ersten Fall Spitzen- und Brückenbildung, im zweiten Fall nicht. Wir gelangen auf diese Weise zu denselben Resultaten, die wir früher auf geometrischem Wege gefunden haben.

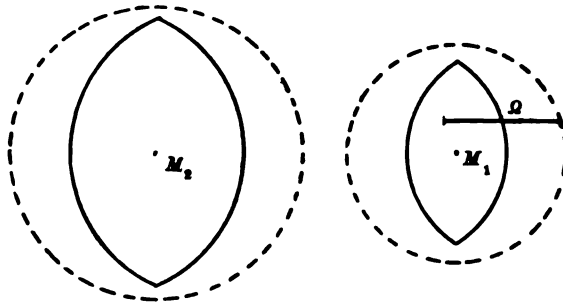
$\beta\beta$ ) Die leuchtende Fläche besitzt die Gestalt eines geraden, schmalen, horizontal gelegenen Bandes.

Geometrisches Verfahren.

Die leuchtende Fläche besitze die Form eines schmalen Rechtecks, dessen Länge  $2l$ , dessen Breite  $2h$  sein möge, wo  $h$  sehr klein ist. Die Seiten des Rechtecks seien parallel den Koordinatenachsen, und zwar sei die lange Seite parallel der  $\xi$ -, die kurze parallel der  $\eta$ -Achse. Der Mittelpunkt des Rechtecks falle zusammen mit dem Anfangspunkt  $\Omega$  der  $\xi\eta$ -Ebene.

$\alpha\alpha\alpha$ ) Die schattenwerfenden Flächen liegen in derselben Ebene und besitzen die Gestalt zweier Kreise. Wir projizieren (vgl. S. 424ff.) beide Kreisflächen in die  $\xi\eta$ -Ebene und bestimmen die Kurve, auf der sich der Mittelpunkt  $\Omega$  der leuchtenden Fläche gegen das durch die Projektion erhaltene Bild bewegen muß, damit die leuchtende Fläche über die Begrenzung des letzteren gerade nicht hinausragt. Die Kreisflächen mögen zunächst getrennt liegen ( $p > 0$ ). Dann liegen auch die Kreise in der  $\xi\eta$ -Ebene getrennt. Wir erhalten dann die gesuchte Kurve ein-

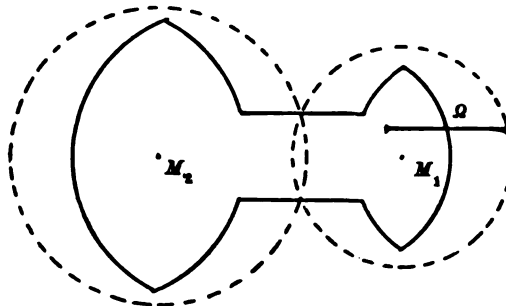
fach in der Weise, daß wir jeden der beiden Kreise durch eine Gerade, senkrecht zur Zentralen in zwei Halbkreise zerlegen und nun beide Halbkreise um das Stück  $l$  nach dem Mittelpunkte  $M$  des betreffenden Kreises parallel mit sich verschieben. Wir erhalten auf diese Weise zwei getrennte, sogenannte Zweiecke (vgl. Fig. 13),



Figur 13.

die um so schmaler sind, je länger das leuchtende Band ist. Dasselbe gilt auch noch, wenn die beiden Kreise in der  $\xi\eta$ -Ebene sich berühren ( $p = 0$ ).

Überdecken sich jedoch die beiden Kreise teilweise ( $p < 0$ ), so erhalten wir außer den obigen Kernschatten noch ein zwischen beiden

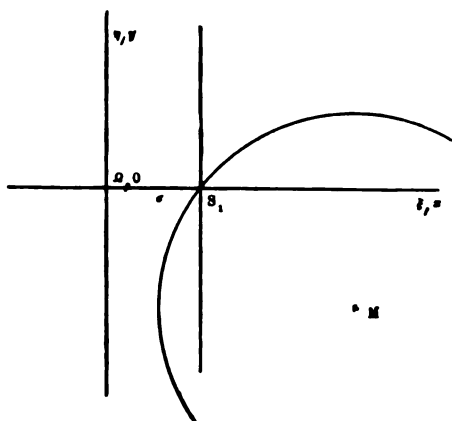


Figur 14.

liegendes Kernschattengebiet, welches von 2 parallel und symmetrisch zur Zentralen verlaufenden Geraden begrenzt ist und welches jene bisher getrennten Kernschatten verbindet. Dieses gerade Verbindungsstück der beiden Zweiecke wird um so breiter, je mehr die beiden Kreise sich überdecken, und um so schmaler, je weniger dies der Fall ist. Es verschwindet (wird  $\infty$  dünn), wenn beide Kreise sich berühren. Die Fig. 14 veranschaulicht diese Verhältnisse.

$\beta\beta\beta$ ) Die schattenwerfenden Flächen liegen in verschiedenen Ebenen und besitzen die Gestalt eines Kreises und einer geraden Kante. Liegen die beiden schattenwerfenden Flächen nicht wie bisher in einer und derselben Ebene, sondern in verschiedenen Ebenen, so versagt diese geometrische Methode. Wir wenden das auf S. 428 ff. angegebene Verfahren an. Wir wollen der Einfachheit wegen wieder annehmen,  $a_2$  sei  $\infty$  groß, d. h. an Stelle des einen Kreises sei also eine gerade Kante getreten. Ferner sei  $p = 0$ , das leuchtende Band sei sehr schmal und falle mit der  $\xi$ -Achse zusammen.

Projizieren wir Kreis und gerade Kante in die  $\xi\eta$ -Ebene, so



Figur 15.

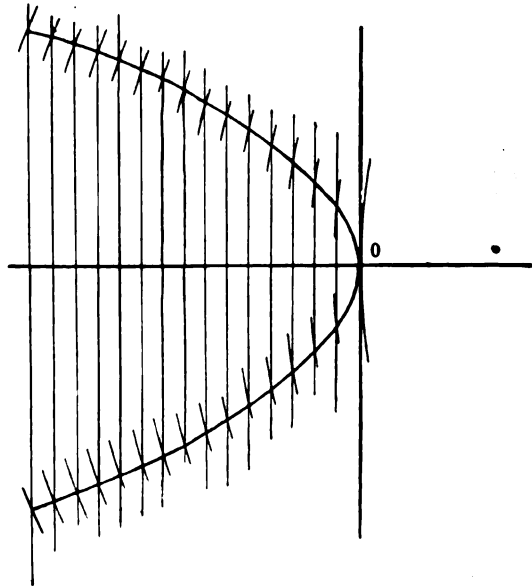
muß der Schnittpunkt  $S_1$  (bzw.  $S_2$ ) der beiden Bilder auf der  $\xi$ -Achse liegen, wenn  $P$  ein Punkt der Grenze des Kernschattens sein soll.

Aus Fig. 9, bzw. der Gleichung S. 431 oben folgt für  $p = 0$

$$-x = \frac{d + \delta}{D - (d + \delta)} \cdot \sigma.$$

Der geometrische Ort für alle Kreise mit dem Radius  $R$ , die durch  $S_1$  hindurchgehen, ist der Kreis um  $M$  mit dem Radius  $R$ . Er heiße  $B$ . Jene Kreise bilden mit dem schattenwerfenden Kreis Kegel, deren Spitzen auf einem Kreise in der  $xy$ -Ebene liegen. Dieser Kreis ist die Projektion des Kreises  $B$  in die  $xy$ -Ebene mit  $m$  als Projektionszentrum. Die Konstruktion haben wir also folgendermaßen auszuführen. Wir zeichnen ein rechtwinkliges Koordinatensystem der  $\xi\eta$  ( $xy$ ). Durch einen beliebigen Punkt  $S_1$  der positiven

$\xi$ -Achse, etwa  $\xi = \sigma$  ziehen wir eine Vertikale und ziehen im Abstände  $\frac{d + \delta}{D - (d + \delta)} \cdot \sigma$  vom Anfangspunkt auf der entgegengesetzten Seite der  $\eta$ -Achse die Parallele. Das ist der erste Ort für  $P$ . So dann bestimmen wir auf der positiven  $\xi$ -Achse den Punkt  $m$  mit der Abszisse  $\xi = a$  und verlängern das Stück  $S_1 m$  über  $m$  hinaus um den Bruchteil  $\frac{d}{D - d}$  seiner Länge. Um den so gefundenen Punkt  $S_1'$



Figur 16.  
Verkleinerung 3 : 2.

schlagen wir mit dem Bruchteil  $\frac{d}{D - d}$  von  $R = \frac{aD}{d}$  den Kreis. Das ist der zweite Ort für  $P$ .

Diese Zeichnung unterscheidet sich von der Figur 11 dadurch, daß die Punkte  $S_1'$  alle auf der  $\xi$ -Achse liegen. Die Figur gibt ein Bild der Kurven für folgende Werte (vgl. S. 433):

$$D = 250, d = 50, \delta = -5, a = 10.$$

$\sigma$  ist der Reihe nach gleich 0, 2, 4, 6... angenommen. Es läßt sich leicht zeigen, daß die Kurve eine Parabel ist. Ihre Achse ist die  $x$ -Achse. Sie öffnet sich nach links. Ihr Scheitel ist der Punkt 0.

Analytisches Verfahren.

Wir wollen das im vorigen besprochene Problem jetzt analytisch

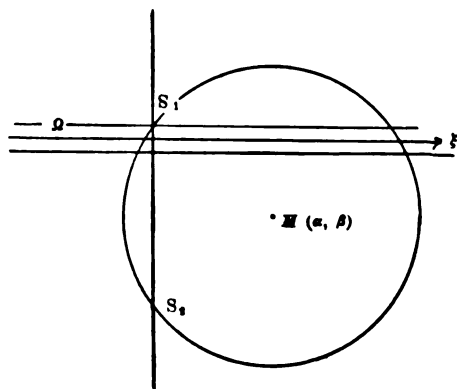
behandeln. Wir projizieren von  $P$  aus Kreis und gerade Kante in die  $\xi\eta$ -Ebene und erhalten auf diese Weise in der  $\xi\eta$ -Ebene einen Kreis und eine zur  $\eta$ -Achse parallele Gerade. Die Schnittpunkte des Kreises mit der Geraden bezeichnen wir mit

$$S_1(\xi_1 \eta_1) \quad \text{und} \quad S_2(\xi_2 \eta_2).$$

Dann ist, wie früher (vgl. S. 434)

$$\xi_1 = \xi_2 = \sigma, \quad \eta_{1,2} = \beta \pm \sqrt{R^2 - (\sigma - \alpha)^2}.$$

Um nun die Begrenzung des Kernschattengebietes zu erhalten, unterscheiden wir die beiden Fälle erstens, daß der Punkt  $S_1$  im Abstand  $h$  oberhalb, und zweitens, daß der Punkt  $S_2$  im Abstand  $h$  unterhalb der  $\xi$ -Achse liegt (vgl. Fig. 17).



Figur 17.

$h$  möge zunächst einen endlichen Wert besitzen. Später lassen wir  $h \infty$  klein werden.

Die Bedingungsgleichungen lauten:

$$\eta_1 = h \quad \text{und} \quad \eta_2 = -h,$$

bzw.

$$\beta + \sqrt{R^2 - (\sigma - \alpha)^2} = h \quad \text{und} \quad \beta - \sqrt{R^2 - (\sigma - \alpha)^2} = -h.$$

In diese Gleichungen haben wir nun die Werte für  $\alpha, \beta, \sigma$  auf S. 429 einzuführen.

Wir fassen zunächst die erste der beiden Gleichungen ins Auge:

$$\beta + \sqrt{R^2 - (\sigma - \alpha)^2} = h.$$

Dieselbe läßt sich schreiben in der Form

$$\sqrt{R^2 - (\sigma - \alpha)^2} = h - \beta \quad \text{oder} \quad R^2 - (\sigma - \alpha)^2 = (h - \beta)^2.$$

Führen wir nun obige Werte für  $\alpha, \beta, \sigma$  ein, so erhalten wir folgende Gleichung:

$$R^2 - \left\{ Dp + \frac{(D - (d + \delta))x}{d + \delta} + \frac{Ds - (D - d)x}{d} \right\}^2 = \\ = \left( h + \frac{D - d}{d} y \right)^2.$$

Nun läßt sich die linke Seite dieser Gleichung auf die Form bringen:

$$\left( \frac{Da}{d} \right)^2 \left\{ 2 \frac{\delta x - (2d + \delta)p}{a(d + \delta)} - \left( \frac{\delta x - (2d + \delta)p}{a(d + \delta)} \right)^2 \right\}.$$

Also wird unsere Gleichung:

$$\left( \frac{Da}{d} \right)^2 \left\{ 2 \frac{\delta x - (2d + \delta)p}{a(d + \delta)} - \left( \frac{\delta x - (2d + \delta)p}{a(d + \delta)} \right)^2 \right\} = \\ = \left( h + \frac{D - d}{d} y \right)^2.$$

Nun ist im allgemeinen  $\delta$  eine gegen  $d$  sehr kleine Größe, während  $p$  wieder eine Größe ist, die gegen  $\delta$  verschwindet. Da unsere Betrachtungen ferner nur für kleine Werte  $x$  gelten, so ist  $\delta x - (2d + \delta) \cdot p$  klein gegen  $a(d + \delta)$ . Wir können daher in der geschweiften Klammer das zweite Glied vernachlässigen und erhalten:

$$\left( \frac{D - d}{d} y + h \right)^2 = 2 \left( \frac{Da}{d} \right)^2 \frac{\delta x - (2d + \delta)p}{a(d + \delta)}.$$

Wir können diese Gleichung schreiben in der Form:

$$(8) \quad \left( y + \frac{dh}{D - d} \right)^2 = 2 \left( \frac{Da}{D - d} \right)^2 \frac{\delta x - (2d + \delta)p}{a(d + \delta)}.$$

Das ist die Gleichung einer gewöhnlichen Parabel.

Die zweite der obigen Bedingungsgleichungen

$$\beta - \sqrt{K^2 - (\sigma - \alpha)^2} = -h$$

gibt ebenfalls eine Parabel, die dieser kongruent ist und symmetrisch zu ihr in bezug auf die  $x$ -Achse liegt. Die Achsen der beiden Parabeln verlaufen parallel und symmetrisch zur  $x$ -Achse, und zwar lautet die Gleichung für die Achse der ersten Parabel:

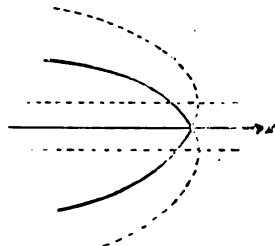
$$y = - \frac{dh}{D - d},$$

die der zweiten

$$y = + \frac{dh}{D - d}.$$

Nun kommen von den beiden Parabeln nur bestimmte Teile für uns als Kernschattengrenze in Betracht, und zwar, wie sich aus Fig. 17 leicht ergibt, von der ersten Parabel nur die Punkte, für

die  $\beta < 0$ , von der zweiten Parabel nur die Punkte, für die  $\beta > 0$  ist. Da nun  $\beta = -\frac{D-d}{a}y$  ist, so heißt das: Von der ersten Parabel kommen nur die oberhalb, von der zweiten nur die unterhalb der  $x$ -Achse gelegenen Punkte in Betracht. In Fig. 18 ist die Kernschattengrenze durch die ausgezogene Linie gekennzeichnet. Wir sehen also, daß der eine der beiden Kernschatten eine Vorwölbung besitzt, deren Begrenzung gewissen Parabeln angehört und die um so spitzer ist, je größer  $h$ , je breiter also das leuchtende Band ist, und um so stumpfer, je schmaler es ist. Es läßt sich dies leicht experimentell zeigen.



Figur 18.

Nun wollen wir annehmen, daß die Breite des Streifens sehr gering,  $h$  also sehr klein ist. Es sei so klein, daß wir die Größe  $\frac{h d}{D-d}$  vernachlässigen können. Dann fallen die beiden Parabeln in eine zusammen, deren Achse die  $x$ -Achse ist. Die Gleichung dieser einen Parabel lautet alsdann

$$y^2 = 2 \left( \frac{D a}{D-d} \right)^2 \frac{\delta x - (2d + \delta) p}{a \cdot (d + \delta)}$$

oder

$$(9) \quad y^2 = 2 \left( \frac{D}{D-d} \right)^2 \frac{a \delta}{d + \delta} \left\{ x - \frac{2d + \delta}{\delta} p \right\}.$$

Diese Parabel wollen wir näher untersuchen. Ihr Parameter ist gegeben durch

$$(10) \quad P = \left( \frac{D}{D-d} \right)^2 \frac{a \delta}{d + \delta}.$$

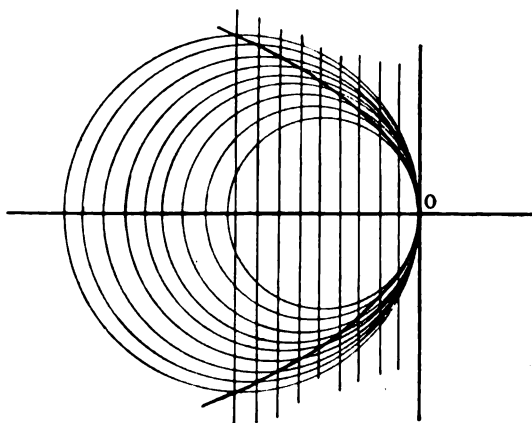
Der Parameter ist unabhängig von  $h$  und  $p$ , d. h. von der Breite des Streifens und davon, wie weit die schattenwerfenden Flächen einander genähert sind. Dagegen ist er abhängig außer von  $D$ ,  $d$  und  $a$  noch von  $\delta$ . Ist  $\delta$  positiv, ist also die Wand weiter vom Schirm entfernt als der Kreis, so ist  $P$  positiv, die Parabel ist nach der Seite der positiven  $x$ -Achse geöffnet. Ist  $\delta$  negativ, befindet sich also die gerade Kante näher am Schirm als der Kreis, so ist  $P$  negativ, die Parabel ist nach der Seite der negativen  $x$ -Achse geöffnet. Ferner sieht man, daß die Parabel um so weiter geöffnet ist, je größer absolut genommen  $\delta$ , d. h. der senkrechte Abstand der schattenwerfenden Flächen ist, dagegen um so weniger weit, je kleiner  $\delta$  absolut genommen ist. Setzen wir ferner

$$x - \frac{2d + \delta}{\delta} p = x',$$



so sehen wir, daß, wenn die schattenwerfenden Flächen einander genähert werden ( $p$  abnehmend), für positives  $\delta$  die Parabel nach der Seite der negativen, für negatives  $\delta$  nach der Seite der positiven  $x$ -Achse parallel mit sich verschoben wird.

Wir haben also das Resultat: Werden die beiden schattenwerfenden Flächen, die in verschiedenen Ebenen liegen, gegeneinander geschoben, so wächst aus demjenigen Kernschatten, der der näher am Schirm befindlichen Fläche entspricht, ein Kernschattengebiet heraus in Gestalt einer Parabel, die bei weiterer An-



Figur 19.  
Verkleinerung 3 : 2.

näherung der schattenwerfenden Flächen parallel mit sich nach dem anderen Kernschatten hin verschoben wird. Die Parabel geht schließlich in den anderen Kernschatten über. Es entsteht so eine Brücke, die die beiden ursprünglich getrennten Kernschatten miteinander verbindet.

Ich habe die Parabel konstruiert für die auf S. 440 angegebenen Zahlenwerte. Die Parabel stimmt mit der dort gefundenen überein.

Liegen die beiden schattenwerfenden Flächen in einer und derselben Ebene, so wird  $\delta = 0$ . Die Parabel artet in ein zur  $x$ -Achse paralleles und symmetrisch gelegenes Geradenpaar aus:

$$y^2 = -4 \left( \frac{D}{D-d} \right)^2 \cdot ap,$$

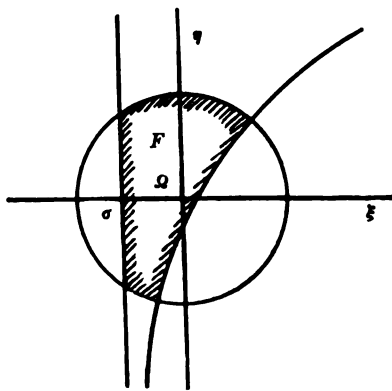
das für  $p > 0$  imaginär, für  $p < 0$  reell ist. Für  $p = 0$  fallen beide Geraden mit der  $x$ -Achse zusammen. Für weiter abnehmendes  $p$  entfernen sie sich nach beiden Seiten von der  $x$ -Achse.

β) *Kurven gleicher Helligkeit im Gebiet des Halbschattens.*

Wir haben uns bisher nur mit den Kernschatten beschäftigt, indem wir untersuchten, in welcher Weise sich ihre Gestalt bei der Übereinanderlagerung der Halbschatten veränderte. Es handelt sich nun noch darum, die Kurven gleicher Intensität im Gebiet des Halbschattens zu bestimmen, d. h. die Kurven  $J(x, y) = \text{const}$ , wo  $\text{const} > 0$  ist. Mit dieser Aufgabe wollen wir uns jetzt beschäftigen.

αα) Die leuchtende Fläche besitzt die Gestalt eines Kreises.

Als schattenwerfende Flächen wählen wir einen Kreis und eine gerade Kante. Die Intensität in einem beliebigen Punkte  $P$  des Schirmes, erhalten wir, wie wir früher gesehen haben, indem wir von  $P$  aus beide schattenwerfenden Gegenstände in die  $\xi\eta$ -Ebene projizieren und den Inhalt  $F$  des nicht überdeckten Teiles der leuchtenden Kreisfläche bestimmen. Dann ist  $J = F$ . Unsere folgende Betrachtung soll sich nun ausschließlich auf solche Punkte  $P$  beziehen, für welche bei der Projektion der schattenwerfenden Flächen keine Teile der leuchtenden Kreisfläche doppelt überdeckt werden.



Figur 20.

Durch diese allgemeinste Annahme würde die ohnehin schwierige Aufgabe wesentlich erschwert werden. Die zu bestimmende Fläche wird unter der obigen Voraussetzung im allgemeinen die Gestalt eines Kurvenvierecks besitzen, dessen eine Seite gerade ist und dessen drei andere Seiten durch Kreisbögen gebildet werden. In Fig. 20 haben wir die Fläche durch die Schraffierung gekennzeichnet. Es handelt sich nun darum, den Flächeninhalt  $F$  dieser Figur zu bestimmen. Es wird

$$\begin{aligned}
 (11) \quad F = & \frac{1}{2} \sqrt{((\sigma + R)^2 - A^2)(A^2 - (\sigma - R)^2)} \\
 & + A^2 \arccos \frac{R^2 - \sigma^2 - A^2}{2\sigma A} - R^2 \arccos \frac{R^2 + \sigma^2 - A^2}{2\sigma R} \\
 & + A^2 \left( \arccos \frac{\sigma}{A} - \frac{\sigma}{A^2} \sqrt{A^2 - \sigma^2} \right) - A^2 \pi.
 \end{aligned}$$

Hierin bedeutet  $R$  den Radius des projizierten Kreises,  $A$  den Radius der leuchtenden Kreisfläche.  $\sigma$  ist die Abszisse der projizierten Kante. Ferner bedeutet  $\varrho = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}$  den Abstand des Mittelpunktes  $M$  ( $\alpha\beta$ ) des projizierten Kreises vom Anfangspunkt  $\Omega$ .

$F$  hängt also außer von den konstanten Größen  $R$  und  $A$  nur ab von  $\varrho$  und  $\sigma$ . Wir schreiben deshalb  $F = F(\varrho, \sigma)$ . Führen wir in diese Gleichung die Werte für  $\varrho$  und  $\sigma$  ein:

$$(12) \quad \begin{cases} \varrho = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} = \sqrt{\left(\frac{Ds - (D-d)x}{d}\right)^2 + \left(\frac{D-d}{d}y\right)^2} \\ \sigma = -\frac{Dp + (D - (d + \delta))x}{d + \delta} \end{cases}$$

und setzen  $F = \text{const}$ , so erhalten wir die gesuchten Kurven gleicher Intensität in der Schirmebene:

$$(13) \quad F(\varrho, \sigma) = F\left(\sqrt{\left(\frac{Ds - (D-d)x}{d}\right)^2 + \left(\frac{D-d}{d}y\right)^2}, -\frac{Dp + (D - (d + \delta))x}{d + \delta}\right) = c.$$

Nun sehen wir, daß wir auf diese Weise in der  $xy$ -Ebene eine außerordentlich komplizierte transzendente Kurve erhalten. Schon die Größen  $\varrho$  und  $\sigma$  hängen vermöge der Gleichung  $F(\varrho, \sigma) = c$  in sehr verwickelter Weise zusammen. Es ist außerordentlich schwierig, auf Grund dieser Gleichung einen Einblick in den Zusammenhang der beiden Größen zu gewinnen, zumal da er uns durch die Gleichung in impliziter Form gegeben ist. Auch eine Entwicklung der einzelnen Summanden, der arccos und der Quadratwurzeln, würde nicht zum Ziele führen, selbst wenn wir vereinfachende Annahmen machen würden, z. B. daß  $R$  sehr groß sein soll gegen  $A$  usf. Wir haben deshalb auf eine allgemeine Diskussion des durch die Gleichung (13) dargestellten Kurvensystems in der  $xy$ -Ebene verzichtet und uns darauf beschränkt, uns in einem Spezialfall ein Bild von jenem Kurvensystem zu verschaffen.

Wir geben im folgenden nur das Resultat. Die Figur 21 gibt uns ein Bild der Kurven gleicher Helligkeit. Dabei haben wir folgende Zahlenwerte zugrunde gelegt:

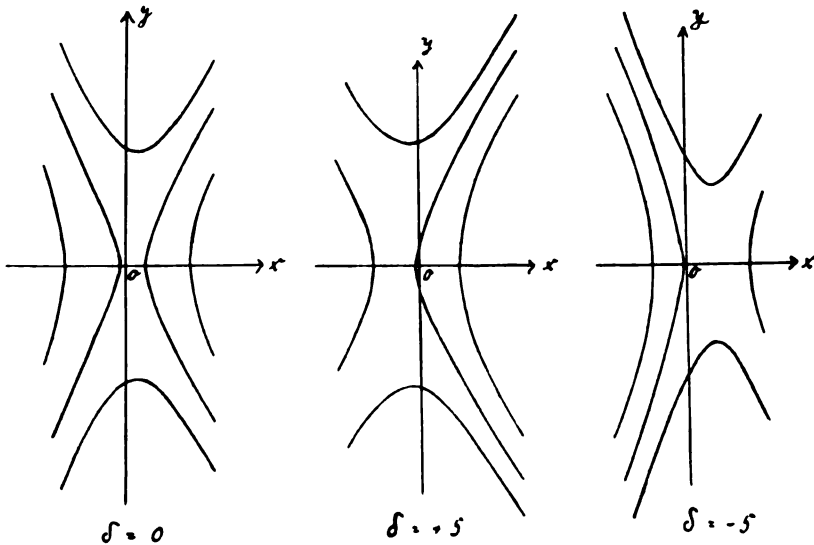
$$D = 250, d = 50, A = 10, a = 20, p = +0,15, \delta = +5, 0 - 5.$$

Im ersten Fall ( $\delta = 0$ ) liegen die schattenwerfenden Flächen in derselben Ebene. Im zweiten Fall ( $\delta = +5$ ) besitzt die Kante, im dritten Fall ( $\delta = -5$ ) besitzt die Kreisfläche den größeren Abstand

vom Schirm. Jede Figur zeigt uns drei verschiedene Kurven gleicher Intensität.

$\beta\beta$ ) Die leuchtende Fläche besitzt die Gestalt eines geraden, schmalen horizontal gelegenen Bandes.

Wir projizieren den Kreis und die Kante in die  $\xi\eta$ -Ebene. Den Teil der leuchtenden Fläche, der bei der Projektion nicht überdeckt wird, bezeichnen wir mit  $F$ . Die Fläche  $F$  besitzt in diesem Fall



Figur 21.

die Gestalt eines Vierecks, dessen Seiten gebildet werden erstens von den parallelen Begrenzungslinien des leuchtenden Bandes, sodann von der hierzu senkrechten Geraden  $\xi = \sigma$  und schließlich von dem projizierten Kreise mit dem Mittelpunkt  $M$  ( $\alpha\beta$ ) (s. Fig. 22). Das in Betracht kommende Stück dieses Kreises ist wegen der sehr geringen Breite des Streifens als gerade anzusehen. Auf diese Weise erhalten wir ein Trapez, dessen Flächeninhalt wir zu berechnen haben. Es wird  $F = 2h \cdot g$ , wo  $g$  die Mittellinie des Trapezes ist. Aus der Figur ergibt sich leicht, daß  $g = \alpha - \sqrt{R^2 - \beta^2} - \sigma$  ist. Also wird

$$F = 2h \cdot (\alpha - \sqrt{R^2 - \beta^2} - \sigma).$$

Führen wir die Werte für  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\sigma$  auf S. 429 ein und berücksichtigen wir, daß  $R = \frac{aD}{d}$  ist, so erhalten wir:

$$\frac{F}{2h} = \frac{Ds - (D-d)x - \sqrt{(aD)^2 - (D-d)^2 y^2}}{d} + \frac{Dp + (D - (d + \delta))x}{d + \delta}.$$

Nun wird

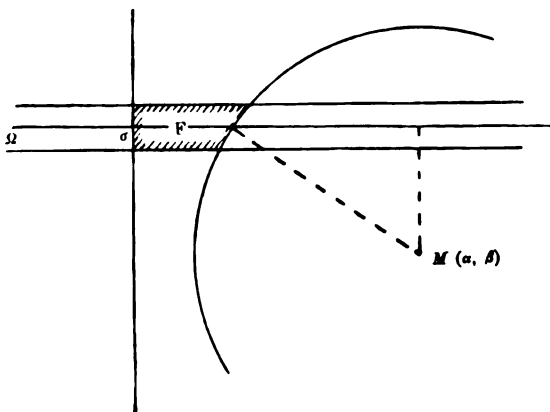
$$\sqrt{(aD)^2 - (D-d)^2 y^2} = aD \sqrt{1 - \left(\frac{D-d}{aD} y\right)^2}.$$

Da  $\frac{D-d}{aD} y$  klein gegen 1 ist, so können wir dafür schreiben:

$$aD \cdot \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{D-d}{aD} y\right)^2\right).$$

Setzen wir noch  $s - a = p$ , so nimmt die Gleichung schließlich folgende Gestalt an:

$$(14) \quad y^2 = 2 \left(\frac{D}{D-d}\right)^2 \frac{a\delta}{d + \delta} \left\{ x - \frac{(2d + \delta)p}{\delta} + \frac{Fd(d + \delta)}{2h\delta D} \right\}.$$



Figur 22.

Dies ist die Gleichung einer gewöhnlichen Parabel, deren Achse mit der  $x$ -Achse zusammenfällt. Ihr Parameter ist gegeben durch

$$(15) \quad P = \left(\frac{D}{D-d}\right)^2 \frac{a\delta}{d + \delta}.$$

$P$  hängt außer von  $D, d, a$  nur ab von  $\delta$ , während es unabhängig von  $F, h, p$  ist. Vergleichen wir diese Parabel mit derjenigen, die wir bei der Bestimmung der Kernschattengrenze erhalten haben (Gleichung 9) so sehen wir, daß sie ihr kongruent ist. Wir haben damals für  $P$  denselben Wert gefunden. Die Gleichungen beider Parabeln unterscheiden sich nur durch eine Konstante, die zu  $x$  hinzutreten ist, nämlich

$$+ \frac{F \cdot d(d + \delta)}{2h\delta D}.$$

Unsere jetzige Parabel geht also einfach dadurch aus jener früher erhaltenen Parabel hervor, daß man die letztere parallel mit sich in Richtung der  $x$ -Achse verschiebt, und zwar nach derjenigen Seite, nach der die Parabel geschlossen ist. Diese Verschiebung ist um so größer, je größer  $F$  ist, und zwar wächst sie mit  $F$  linear. Für  $F = 0$  ist sie gleich 0. Wir erhalten die spezielle Parabel, welche die Grenze des Kernschattens bildet. Wir gelangen so zu einem Resultat, welches wir früher schon auf anderem Wege gefunden haben. Speziell für  $\delta = 0$  werden die Kurven gleicher Intensität gebildet durch Geradenpaare, welche parallel und symmetrisch zur  $x$ -Achse verlaufen. Wir kommen also zu dem Ergebnis: Die sämtlichen Kurven gleicher Intensität werden gebildet von kongruenten Parabeln, deren gemeinsame Achse die  $x$ -Achse ist und die alle nach derselben Seite geöffnet sind.

## 2. Vorhandensein mehrerer leuchtender Flächen.

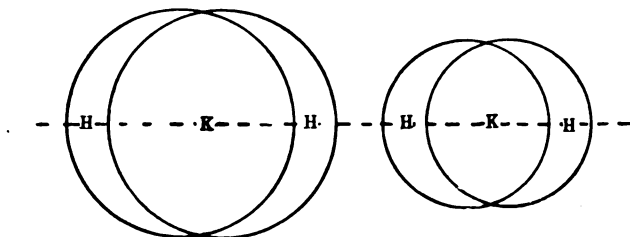
### a) Spezielle Grundlage.

Wir haben im vorigen die Übereinanderlagerung der Halbschatten besprochen für den Fall, daß nur eine einzige leuchtende Fläche vorhanden ist. Wir gehen nun zu dem Fall über, daß mehrere getrennte leuchtende Flächen gegeben sind. Unter diesen Umständen erhalten wir, wie wir früher gesehen haben, Erscheinungen ganz anderer Art. Es treten in diesem Fall bei der Übereinanderlagerung der Halbschatten zunächst Inselbildungen auf, und erst, wenn die Berandung der dunklen Inseln den ursprünglichen Schattengebieten genügend nahe gekommen ist, treten zwischen den letzteren und den Inseln Spitzen- und Brückenbildungen auf, wie wir sie früher bei einer leuchtenden Fläche erhalten haben.

Die Erklärung der Erscheinung ist sehr einfach. Wir setzen voraus, daß die leuchtenden Flächen allesamt in einer und derselben Ebene ( $\xi\eta$ -Ebene) liegen. Wir wollen zunächst annehmen, wir hätten zwei getrennte leuchtende Flächen. Sie mögen die Gestalt zweier gleich großer Kreise besitzen, deren Mittelpunkte auf einer Horizontalen, etwa der  $\xi$ -Achse, gelegen seien. Als schattenwerfende Flächen wählen wir ebenfalls zwei Kreise mit den Radien  $a_1$  und  $a_2$ , die beliebig groß, auch unendlich groß sein können. Die Anordnung sei dieselbe wie früher.

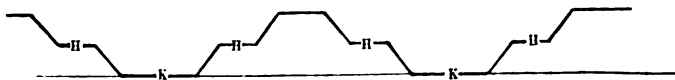
Wir wollen uns hier ausschließlich mit der Bestimmung der Gestalt des Kernschattens beschäftigen, und zwar wollen wir zunächst annehmen, beide schattenwerfenden Flächen liegen in einer

und derselben Ebene. Wir könnten auch jetzt wieder das auf S. 424 ff. beschriebene geometrische Verfahren anwenden, um in diesem Falle die Gestalt des Kernschattens in der Schirmebene zu bestimmen. Nun läßt sich aber die Inselbildung auch sehr einfach nach dem früher (S. 419 ff.) auseinandergesetzten allgemeinen Prinzip der Übereinanderlagerung von Halbschatten erklären, und diese Art der Erklärung hat den Vorzug, sich auch auf den allgemeineren



Figur 23.

Fall, daß beide schattenwerfenden Flächen verschieden weit vom Schirm entfernt sind, anwenden zu lassen. Wir denken uns die Intensität in jedem Punkte des Schirmes graphisch in der früher angegebenen Weise dargestellt. Die Intensitätsverteilung wird dann etwa die durch Fig. 23 angegebene. *K* bedeutet Kernschatten, *H* Halbschatten. Im Gebiet *H* herrscht gerade die Hälfte der Gesamthelligkeit. Außerhalb der Gebiete *H* und *K* herrscht volle Helligkeit. Zwischen *K* und *H*, sowie zwischen *H* und dem außerhalb

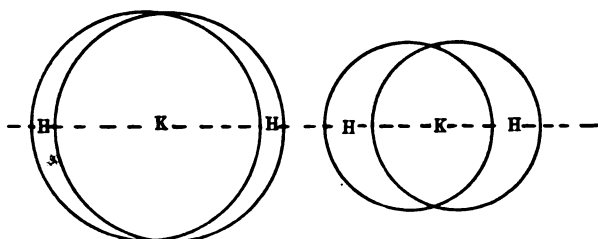


Figur 24.

befindlichen Gebiet findet ein kontinuierlicher Übergang der Intensität statt. Dies Übergangsgebiet ist im allgemeinen sehr schmal im Verhältnis zu der Breite von *H*. Der Verlauf der Intensität längs der *x*-Achse würde sich graphisch etwa in der durch Fig. 24 angegebenen Weise darstellen. Nun sieht man sofort, daß, wenn die beiden Halbschatten *H* sich überlagern, ein Kernschattengebiet entstehen muß. Dies Resultat ergibt sich ohne weiteres aus der hier anzuwendenden Formel (2) S. 420. Die Begrenzung dieses Kernschattengebietes wird natürlicherweise von Kreisen gebildet. Ferner sieht man sofort, daß in dem Moment, wo das Gebiet *H* des einen Schattens in das Gebiet *K* des anderen Schattens übergeht, sich

also die Gebiete des Intensitätsabfalles überdecken, dieselben Erscheinungen eintreten müssen wie beim Vorhandensein nur einer leuchtenden Kreisfläche. Denn der Intensitätsabfall entspricht dem Vorhandensein nur einer leuchtenden Kreisfläche.

Die vorigen Betrachtungen bezogen sich auf den Fall, daß beide schattenwerfenden Flächen in einer und derselben Ebene liegen. Liegen sie in verschiedenen Ebenen, so gestaltet sich die Intensitätsverteilung insofern anders, als in diesem Fall die Gebiete *H*, also die Gebiete des Halbschattens, bei beiden Schatten verschieden groß sind, und zwar besitzt diejenige Fläche den schmälern Halbschatten, die sich näher am Schirm befindet. Die Intensitätsverteilung wird also etwa in der Weise sich gestalten, wie sie durch Fig. 25 an-



Figur 25.

gedeutet ist. Überlagern sich diese Halbschatten, so entsteht zunächst wieder eine Insel. Dieselbe wird um so größer, je mehr die Halbschatten *H* übereinanderrücken. Sobald aber das Gebiet *H* des einen Schattens das Gebiet *K* des anderen erreicht, beginnt die Spitzenbildung. Nun sieht man, daß dieser Fall nicht gleichzeitig für beide Schatten eintritt, sondern das größere der beiden Gebiete *H* erreicht das Gebiet *K* des anderen Schattens zuerst. Demgemäß beginnt die Spitzenbildung zunächst zwischen der Insel und demjenigen Schatten *K*, welcher der näher am Schirm befindlichen Fläche entspricht. Erst bei genügender Annäherung tritt dieselbe Erscheinung auch zwischen der Insel und dem anderen Schatten *K* ein. Genau genommen tritt eine Spitzen- und Brückenbildung auch dann schon ein, wenn die Gebiete *H* der beiden Schatten ineinander übergehen. Gewöhnlich ist jedoch diese Erscheinung so lichtschwach, daß man sie nicht wahrnimmt.

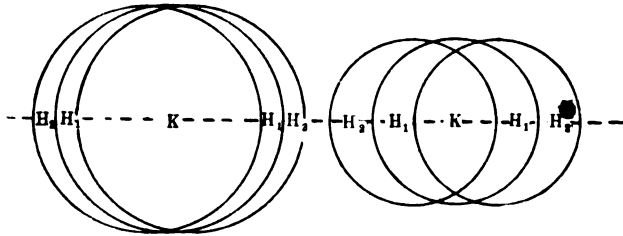
### β) Verallgemeinerung.

In derselben Weise, wie wir die Erscheinung für zwei leuchtende Kreisflächen auseinandergesetzt haben, läßt sie sich für be-



liebig viele leuchtende Flächen erklären. Es ergeben sich in solchen Fällen bei der Übereinanderlagerung der Halbschatten stets Inselbildungen.

Wir wollen z. B. annehmen, es seien uns drei leuchtende Kreisflächen gegeben, die alle gleich groß sind und deren Mittelpunkte auf der  $\xi$ -Achse liegen und gleichen Abstand voneinander besitzen. Dann besitzen die Schatten, die sie von zwei kreisförmig begrenzten Flächen entwerfen, im allgemeinen die durch Fig. 26 angegebene Gestalt.  $K$  bezeichnet wieder Kernschattengebiet. In  $H_1$  herrscht ein Drittel, in  $H_2$  zwei Drittel der Gesamthelligkeit. Überdecken sich zunächst die Gebiete  $H_2$ , so entsteht eine Insel von der Intensität des Gebietes  $H_1$ . Rücken die schattenwerfenden Flächen noch mehr zusammen, so daß sich auch  $H_1$  und  $H_2$  überdecken, so entstehen



Figur 26.

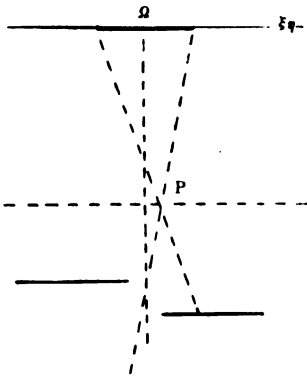
zwei Inseln von der Intensität 0. Auch diese Erscheinungen erklären sich ohne weiteres aus der Formel (2). Sobald zwei Gebiete des Intensitätsabfalles sich überdecken, entstehen Spitzen- und Brückenbildungen.

**b) Übereinanderlagerung von Schatten (Zerstreuungskreisen), welche mit Hilfe einer Linse erzeugt werden.**

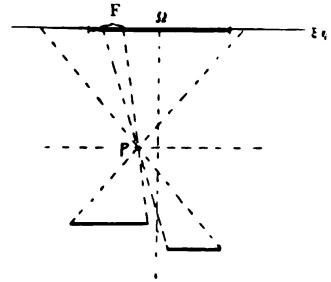
Wir wollen nun noch kurz auf die Erscheinungen eingehen, die man beobachtet, wenn man zwischen den schattenwerfenden Gegenständen und dem Schirm eine Sammellinse einschaltet. Wir haben dieselben früher (vgl. S. 416ff.), soweit wir sie auf experimentellem Wege beobachtet haben, eingehender besprochen. Wir wollen jetzt zur Erklärung jener Erscheinungen übergehen. Bei der unscharfen Einstellung des Schirmes, bzw. des Auges bei der subjektiven Erscheinung, auf die schattenwerfenden Gegenstände erzeugt jeder Punkt der letzteren einen Zerstreuungskreis. Die Zerstreuungskreise überlagern sich, und es erscheinen auf diese Weise die Ränder

der Bilder verwaschen. Wir können aber auch sagen: Solange das Auge, bzw. der Schirm nicht scharf auf die schattenwerfenden Flächen eingestellt ist, sondern auf Punkte vor oder hinter denselben, entstehen Halbschatten der früher beschriebenen Art, die sich nun überlagern. Stellen wir z. B. den Schirm auf einen Punkt vor den schattenwerfenden Flächen ein, so erhalten wir ein Bild desjenigen Schattens, welchen wir früher mit einem Schirm direkt auffingen. Wir können den Schatten jederzeit wieder auffangen. In diesem Fall ist die Erscheinung die nämliche wie früher. Stellen wir den Schirm auf die beiden Flächen ein, wobei wir voraussetzen, daß ihr senkrechter Abstand sehr gering ist, so erhalten wir die scharfbegrenzten Bilder derselben. Sie entsprechen den Kernschattenfiguren, die wir erhalten, wenn wir bei der direkten Erscheinung den Schirm sehr nahe an die beiden Gegenstände heranbringen. Spitzen treten in diesem Fall nicht auf. Nähern wir den Schirm der Linse noch mehr, so treten wieder Halbschatten auf. Zugleich entstehen Spitzenbildungen, die im Gegensatz zu früher auf derjenigen Seite beginnen, die dem entfernteren Gegenstand entspricht. Wir wollen kurz angeben, wie in diesem Fall der Halbschatten zustande kommt. Wir haben den Schirm auf eine Ebene eingestellt, die sich hinter den schattenwerfenden Flächen befindet. Wir wollen annehmen, sie liege zwischen diesen letzteren und der leuchtenden Fläche. Wir wollen nun untersuchen, welche Lichtstrahlen von jener Ebene aus in die Linse gelangen. Diese Strahlen werden von der Linse auf dem Schirm zu einem Bilde vereinigt. An und für sich besitzt jeder Punkt der Ebene die volle Helligkeit, da er von der gesamten leuchtenden Fläche sein Licht empfängt. Jeder Punkt  $P$  der Ebene sendet ein Strahlenbündel in Form eines Kegels aus (vgl. Fig. 27). Aber es gelangen im allgemeinen nicht alle von  $P$  ausgehenden Strahlen in die Linse. Ein Teil derselben wird durch die schattenwerfenden Flächen aufgehalten, und nur der übrig bleibende Teil gelangt im allgemeinen zur Linse. Wir wollen die diesem letzteren entsprechende Helligkeit die virtuelle Helligkeit des betreffenden Punktes nennen. Um sie zu erhalten, projizieren wir mittels Zentralprojektion mit  $P$  als Zentrum die schattenwerfenden Gegenstände in die Ebene der leuchtenden Fläche (§7-Ebene). Dann ist die virtuelle Helligkeit im Punkte  $P$  gleich dem nicht verdeckten Teil  $F$  der leuchtenden Fläche (s. Fig. 28). Ferner ergibt sich sofort, wie man die Gebiete des virtuellen Kernschattens und Halbschattens für eine Ebene findet.

Das Schattenbild, welches wir auf dem Schirm erhalten, entspricht also in diesem Fall keinem reell existierenden Schatten, welchen wir etwa direkt mit einem Schirm auffangen könnten. Derselbe ist vielmehr nur scheinbar vorhanden. Die Bestimmung der virtuellen Intensität in einem beliebigen Punkte  $P$  der oben betrachteten Ebene geschieht also genau in derselben Weise wie früher. Der einzige Unterschied gegen früher besteht darin, daß diese Ebene, die wir auch jetzt wieder als  $xy$ -Ebene bezeichnen wollen, zwischen den schattenwerfenden Gegenständen und der leuchtenden Fläche liegt. Wir wollen die Beziehungen zwischen der  $xy$ - und der  $\xi\eta$ -Ebene herleiten. Als schattenwerfende Flächen wählen wir einen Kreis und eine gerade Kante. Ihre Anordnung sei dieselbe wie



Figur 27.



Figur 28.

früher. Die Gestalt der leuchtenden Fläche ist zunächst beliebig. Was die Bezeichnungen betrifft, so wollen wir auch jetzt wieder den Abstand der  $xy$ -Ebene von der  $\xi\eta$ -Ebene  $D$ , den Abstand des schattenwerfenden Kreises von der  $xy$ -Ebene  $d$  und die Differenz der Entfernungen des Kreises und der gerade begrenzten Wand von der  $\xi\eta$ -Ebene  $+ \delta$  nennen. Die übrigen Bezeichnungen sollen ebenfalls dieselben bleiben wie früher. Es lassen sich sodann folgende Beziehungen zwischen den Koordinaten  $xy$  des Punktes  $P$  einerseits und den Größen  $\alpha, \beta, \sigma$  andererseits aufstellen. Aus der Fig. 29 folgt:

$$(16) \quad \begin{cases} \alpha = \frac{(D+d)x - Ds}{d}, \\ \beta = \frac{D+d}{d} y, \\ \sigma = \frac{(D+d-\delta)x + Dp}{d-\delta}. \end{cases}$$

Vergleichen wir diese Werte von  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\sigma$  mit den Werten auf S. 429, so sehen wir, daß sie einfach dadurch aus jenen hervorgehen, daß  $-d$  an die Stelle von  $+d$  getreten ist. Dementsprechend hätten wir in allen früheren Betrachtungen einfach  $-d$  statt  $+d$  zu setzen.

1. Die Lichtquelle besteht aus einem geraden, schmalen, horizontal gelegenen leuchtenden Bande.

Betrachten wir den Fall der bandförmigen Lichtquelle. Wir erhielten früher S. 448 als Kurven gleicher Intensität Parabeln mit dem gemeinsamen Parameter, bzw. Halbparameter

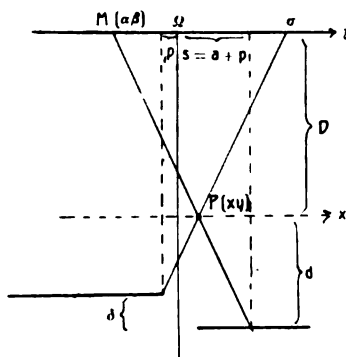
$$P = \left( \frac{D}{D-d} \right)^2 \cdot \frac{\alpha \delta}{d + \delta}.$$

Da wir  $\delta$  klein gegen  $d$  vorausgesetzt hatten, so wird  $P$  negativ, sobald  $d$  das negative Vorzeichen erhält. Die Parabel kehrt sich also, wenn  $d$  aus dem Positiven ins Negative übergeht, um.

2. Die Lichtquelle besteht aus mehreren getrennten leuchtenden Flächen.

Die Inselbildungen beim Vorhandensein mehrerer getrennter leuchtender Flächen erklären sich in ähnlicher Weise.

Hierher gehört auch die Erklärung für die S. 418 angegebene Erscheinung. Sie war zunächst um so auffallender, als wir das Auftreten dunkler Inseln beobachteten beim Vorhandensein einer einzigen leuchtenden Fläche (des Himmels) und theoretisch Inseln nur auftreten können, wenn mehrere getrennte Lichtquellen vorhanden sind. Durch einen Zufall gelangte ich zur Erklärung. Ich versuchte nämlich, die Inseln objektiv mit Hilfe einer Linse darzustellen. Dies mißlang jedoch vorerst. Ich bemerkte aber, daß, sobald ich dicht vor die Linse ein undurchsichtiges Stäbchen (Streichholz o. dgl.) hielt, plötzlich eine vollständig dunkle Insel auftrat, die bei der Bewegung des Stäbchens sich verschob. Hielt ich mehr Stäbchen vor die Linse, so traten entsprechend mehr Inseln auf, die sich nun gegen- und übereinander verschieben konnten. Es sind demnach beim Auge die Wimpern, die die Rolle der Stäbchen



Figur 29.

übernehmen. Daß dies tatsächlich der Fall ist, kann man aus folgendem ersehen. Wenn man das untere Lid ruhig hält, das obere dagegen etwa mit dem Finger verschiebt, so bleibt ein Teil der Inseln fest liegen, während der andere Teil sich darüber hinweg-schiebt. Ferner treten die Inseln immer zahlreicher auf, je mehr man die Augen schließt; dagegen verschwinden sie immer mehr, je weiter man sie öffnet. Die Inseln erklären sich also durch das Vorhandensein der Augenwimpern, sie lassen sich zurückführen auf die Erscheinung der Übereinanderlagerung von Halbschatten beim Vorhandensein mehrerer getrennter Lichtquellen.

### C. Schluss.

Wir wollen damit unsere Betrachtungen über die Übereinanderlagerung der Halbschatten beschließen. Die Erscheinungen sind so vielgestaltig, daß es unmöglich ist, in diesem engen Rahmen auf alle Einzelheiten einzugehen. Wir haben aus der Fülle der Erscheinungen einige besonders charakteristische Fälle herausgegriffen. Immerhin bietet dieser Gegenstand noch so viel des Interessanten, daß sich seine weitere Behandlung wohl verlohnen würde.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Richarz noch einmal meinen verbindlichsten Dank aussprechen für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und seine liebenswürdige Unterstützung bei deren Ausführung.

Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. Feußner und Herrn Prof. Dr. Schaum für ihr wohlwollendes Interesse danken.

Endlich möchte ich auch Herrn Dr. Stuchtey danken für die freundliche Hilfeleistung bei der Ausführung der Versuche.

### Anmerkungen.

1) Inaugural-Dissertation, Marburg 1907. Physiolog. Teil der Arbeit erschienen in der Zeitschrift für Sinnesphysiologie **47**. 182. 1913.

2) J. Petri, Ann. d. Phys. **16**. 951. 1905.

3) U. Behn, Ann. d. Phys. **17**. 772. 1905.

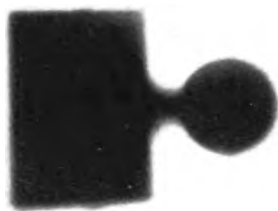
4) Man beobachtet diese Erscheinung auch z. B. bei den Münzabbildungen, die Chr. Jensen (Ann. d. Phys. **21**. 901. 1906) mit Hilfe von Röntgen-, bzw. Radiumstrahlen erzeugt hat. Auch bei ihnen ist eine Spitzenbildung andeutungsweise wahrzunehmen, auf die jedoch Jensen in seiner Arbeit keinen Bezug nimmt.

5) H. Seeliger, Abhdl. d. kgl. bayr. Akad. d. Wiss. München, II. Kl. **19**. II. Abt. 395. 1898 (ausgeg. 1899). Himmel und Erde **9**. 276. 1897.

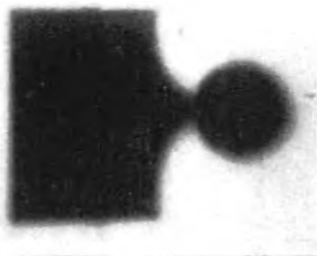
6) E. Mach, Sitzungsber. d. kgl. Akad. d. Wiss. in Wien **52**. 303. 1866.

7) Vgl. auch Tafel IV, Fig. 6 und 7.

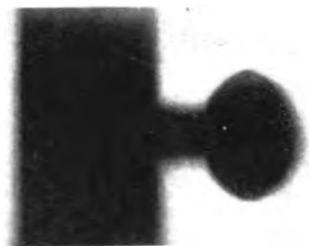
Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.



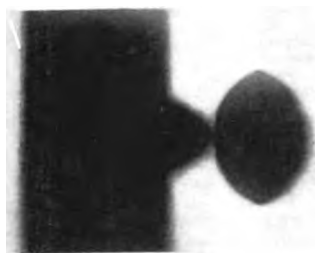
Figur 1.



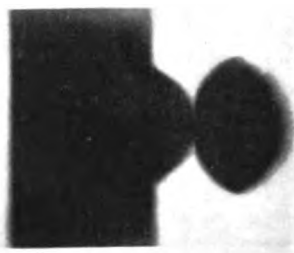
Figur 2.



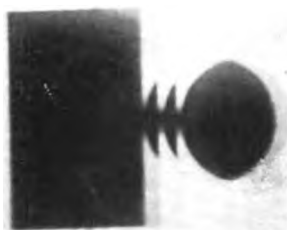
Figur 3.



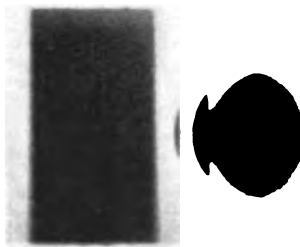
Figur 4.



Figur 5.



Figur 6.



Figur 7.

**H. Paschen.**

*Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.*



# Wissen und Können

Sammlung von Einzelschriften aus reiner und angewandter Wissenschaft

herausgegeben

von Prof. Dr. B. Weinstein, Charlottenburg.

**Münchener Neueste Nachrichten.** . . . Von den vielen populärwissenschaftlichen Büchern, die in neuerer Zeit täglich erscheinen, verdienen die von Prof. Weinstein herausgegebenen Bücher besonderes Interesse. Die Themata, die hier behandelt werden, sind eng umgrenzt, sind von namhaften Autoren mit aller Strenge und Gründlichkeit bearbeitet, von wissenschaftlichem Geist getragen und in leichtverständlicher Sprache behandelt.

**Pädagogische Werte:** Diese neue von Prof. Dr. B. Weinstein herausgegebene Sammlung von Einzelschriften aus reiner und angewandter Wissenschaft bietet sich Fachmännern, daneben aber auch gebildeten Laien an, die sich auf abliegenden Gebieten rasch unterrichten wollen. Durch die beiden vorliegenden Bücher hat sie sich bestens eingeführt. Verbürgen schon die Verfasser ihren innern Wert, so soll doch noch besonders hervorgehoben werden, daß sie ihre Stoffe nicht nur durchaus wissenschaftlich, sondern auch sehr klar und ansprechend behandeln und den Lehrer zwar nicht ohne geistige Anstrengung aber doch auch mit steigendem Interesse in den bearbeiteten Gebieten orientieren. Wir zweifeln nicht, daß die Sammlung rasch Eingang in weitere Kreise finden wird.

## Bisher erschienen folgende Bände:

- |  |   |
|--|---|
| Bd. 1: Prof. Dr. W. Ostwald, <i>Die Energie</i> . 167 S.<br>Geb. M. 4.40.  | Bd. 11: Dr. Chr. Ries, <i>Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen</i> . Versuchsergebnisse, Theorien und Literatur. VII, 262 S. Mit 62 Abb. 1909.<br>Geb. M. 5.—.                                 |
| Bd. 2: Dr. Richard Hennig, <i>Die älteste Entwicklung der Telegraphie und Telephonie</i> . VIII, 199 S. Mit 61 Abb. Geb. M. 4.—.   | Bd. 12: O. Nairz, <i>Konstruktions-Ingenieur am Elektrotechnischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin, Die elektrische Arbeitsübertragung</i> . VII, 260 S. Mit 144 Abb. 1909.<br>Geb. M. 6.—. |
| Bd. 3: Margaret Warner Morley, <i>Vom Leben. Ein Blick in die Wunder des Werdens</i> . Deutsch von Marie Landmann. Autorisierte Übersetzung. Mit Abb. von der Verfasserin und von Rob. Forsyth. VI, 109 S. Geb. M. 3.60. | Bd. 13: R. Hennig, <i>Bahnen des Weltverkehrs</i> . VIII, 304 S. Mit 23 Kartenskizzen. 1909.<br>Geb. M. 6.—.  |
| Bd. 4: Ingenieur O. Nairz, <i>Die Radio-Telegraphie</i> . Gemeinverständl. dargestellt. VIII, 271 S. Mit 154 Abb. Geb. M. 5.—.   | Bd. 14: J. Scheiner, <i>Spektralanalytische u. photometrische Theorien</i> . IV, 190 S. Mit 11 Fig. 1909. Geb. M. 6.—.  |
| Bd. 5: Ingenieur Max Buch, <i>Die Automobiltechnik</i> . VI, 143 S. Mit 150 Abb. Geb. M. 4.—.  | Bd. 15: Ed. Hennig, <i>Erdbebenkunde</i> . VI, 174 S. Mit 24 Abb. 1909. Geb. M. 4.—.  |
| Bd. 6: Dr. W. Bein, <i>Elemente und Akkumulatoren, ihre Theorie und Technik</i> . VI, 233 S. Mit 98 Abb. Geb. M. 4.40.   | Bd. 16: R. Günther, <i>Geschichte der Handfeuerwaffen</i> . XI, 131 S. Mit 131 Abb. u. Tabellen. 1909. M. 4.—.  |
| Bd. 7: Dr. P. Vageler, <i>Die mineralischen Nährstoffe der Pflanze</i> . IV, 130 S. Mit 3 Abb. Geb. M. 3.—.  | Bd. 17: W. Ostwald, <i>Die Entwicklungsgeschichte der Elektrochemie</i> . IV, 208 S. m. 4 Abb. 1910. Geb. M. 5.60.  |
| Bd. 8: Dr. P. Vageler, <i>Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff als Pflanzen-Nährstoffe</i> . IV, 148 S. Mit 11 Abb. Geb. M. 3.—.  | Bd. 18: F. Auerbach, <i>Die Grundlagen der Musik</i> . VI, 209 S. mit vielen Abb. 1911. Geb. M. 5.—.  |
| Bd. 9: Prof. Dr. W. Foerster, <i>Über Zeitmessung und Zeitregelung</i> . IV, 114 S. Geb. M. 3.—.   | Bd. 19: B. Weinstein, <i>Die Grundgesetze der Natur und die modernen Naturlehren</i> . VIII, 279 S. 1911. Geb. M. 6.—.  |
| Bd. 10: Theod. Wolff, <i>Vom Ochsenwagen zum Automobil. Geschichte der Wagenfahrzeuge und des Fahrwesens</i> . VIII, 170 S. Mit 34 Abb. Geb. M. 3.60.  | Bd. 20: H. Thurn, <i>Die Verkehrs- und Nachrichtsmittel im Kriege</i> . VII, 278 S. mit 32 Abb. u. Skizzen. 1911. Geb. M. 6.—.  |
|  | Bd. 21: Chr. v. Hofe, <i>Fernoptik</i> . VI, 160 S. mit 117 Abb. 1911. Geb. M. 5.—.   |

Wird fortgesetzt. Prospekt auf Verlangen kostenfrei.



# Leipziger Glasinstrumentenfabrik Rob. Goetze.

Telefon 8696 □ Leipzig □ Härtelstr. 4

**Glastechnisch-mechanische Werkstätten.**

Eigene Filiale in Halle a. d. Saale, Bergstrasse 6.

## Spektralröhren

neue Form nach Dorn  
für Quer- und Längs-  
durchsicht und zur Be-  
obachtung d. Anoden-

oder Kathoden-  
licht. Mit Zylinder-  
Elektroden.  
Infolge neuer  
Darstellungs-  
methode mit

## Neon

Mark 18.—



## Indikatoren für elektrische Wellen

nach Warburg-Dorn-Zehnder mit Helium und Neon.

**Alle Arten Vakuum-Demonstrations-Röhren.**

Apparate zur Reinigung der Edelgase nach Gehlhoff. D. R. P.

Physico-chemische Apparate nach Beckmann und Ostwald-Luther.

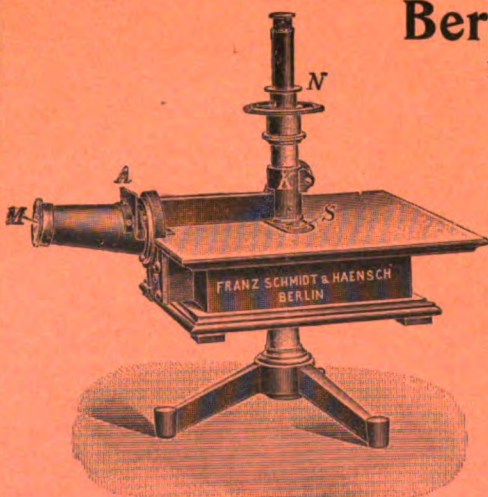
**Normal-Thermometer □ Araeometer □ Massanalytische Geräte.**

Man verlange entsprechende Liste.

# Franz Schmidt & Haensch

## Berlin S. 42,

Prinzessinnenstrasse 16



Preislisten kostenlos.

empfehlen ihre

Spektral-Apparate  
mit Wellenlängenskale

Spektrographen.

Spektralphotometer,

Photometer,

Vergrößerungs-Apparate,

Projektions-Apparate,

Kolorimeter, Apparate

zur Bestimmung der  
Schwärzung photographi-  
scher Platten (Abbildung  
nebenstehend), sowie

andere wissenschaftliche  
optische Instrumente.





## Inhaltsverzeichnis.

### Originalarbeiten.

	Seite
H. Paschen, Theoretische und experimentelle Untersuchung benachbarter Kernschatten sowie übereinandergreifender Halbschatten und Zerstreuungskreise. Mit 29 Figuren im Text und 1 Tafel . . . . .	409

Titel, Inhaltsverzeichnis, Namen- und Sachregister des XII. Bandes.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe, Naunhoferstraße 22.**

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.



Chem

**ZEITSCHRIFT**

für

**wissenschaftliche Photographie**  
**Photophysik und Photochemie.**

Begründet von

**E. Englisch** (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

**H. Kayser,**

o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

**K. Schaum,**

a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

Mit einer Tafel.



1913

**Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig**

Dörrienstraße 16









